This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06639634 6

ERNST COHEN

VORTRÄGE FÜR ÄRZTE

ÜBER

PHYSIKALISCHE CHEMIE

VORTRÄGE FÜR ÄRZTE

ÜBER

PHYSIKALISCHE CHEMIE

VON

DR. ERNST COHEN

MIT 49 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1901

TE

Dr. Hans Sachs.

CoV

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
507701B
ASTOR LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
B 1949 L

Alle Rechte, besonders das der Übersetzungen, sind vorbehalten.

Herrn Prof. Dr. Hector Treub

in Dankbarkeit und Freundschaft

gewidmet.

I 2 X 64

Dr. Hans Sachs.

Vorwort.

Als seitens einer Anzahl von Ärzten die Aufforderung an mich erging, in einer Reihe von Vorträgen eine Übersicht über denjenigen Teil der physikalischen oder allgemeinen Chemie zu geben, welcher für den Mediziner am wichtigsten ist, habe ich derselben gern Folge geleistet.

Die Thatsache, dass in der heutigen medizinischen Litteratur eine grosse Anzahl von Untersuchungen beschrieben wird, welche auf den neueren physikalisch-chemischen Auffassungen fussen, erfordert von dem Arzte, dass er sich die Kenntnis dieser Theorien und Methoden zu eigen macht, wenn diese Forschungen nebst ihren für die Praxis häufig wichtigen Ergebnissen ihm nicht wie ein Buch mit sieben Siegeln verschlossen bleiben sollen.

Ein Lehrbuch über physikalische Chemie bilden diese Vorträge keineswegs. Ich war bestrebt, in denselben den engen Zusammenhang zwischen diesem jungen Zweige der Chemie und den biologischen Wissenschaften klarzulegen, während gleichfalls, dem Wunsche meiner Zuhörer entsprechend, die wichtigsten Methoden eingehend erörtert wurden.

Vielleicht aber kann das Buch eine Einleitung bilden für das Studium der vortrefflichen Lehrbücher, welche bereits auf rein physikalisch-chemischem Gebiete vorliegen.

Sollte die Lektüre der nachstehenden Seiten zu diesem Studium und dessen Anwendung auf die medizinischen Wissenschaften anregen, so wäre der Zweck, welchen ich bei diesen Vorträgen im Auge gehabt habe, nicht verfehlt.

Schliesslich möchte ich meinem Freunde Herrn Prof. Dr. Georg Bredig, welcher mich beim Lesen der Korrekturen aufs liebenswürdigste unterstützte, sowie auch Herrn Dr. J. M. Baart de la Faille, welcher mir manche nützliche Bemerkung gemacht hat, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Amsterdam, im August 1901.

Ernst Cohen.

Inhaltsverzeichnis.

Erster Vortrag. Seite

Die Reaktionsgeschwindigkeit 1
A. Monomolekulare Reaktion 2
B. Bimolekulare Reaktion 4
Die Erzeugung konstanter Temperaturen 6
Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats durch Natron 10

Zweiter Vortrag.

Die Inversion des Rohrzuckers und die Katalyse im allgemeinen . . . 14
Störungen bei chemischen Reaktionen 22

Dritter Vortrag.

Fermentwirkungen 24

Vierter Vortrag.

Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit 35

Fünfter Vortrag.

Das Gleichgewicht 48

Sechster Vortrag.

Das Gleichgewicht (Fortsetzung) 58
Die Löslichkeit 62
Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten 63

Siebenter Vortrag.

Das Gleichgewicht (Fortsetzung) 69
Lösungen von festen Stoffen in Flüssigkeiten 69
Die Umwandlungstemperatur 78
Lösungen fester Stoffe in festen Stoffen 84
Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht 84

Achter Vortrag.

Die Flüssigkeitsreibung 87

Neunter Vortrag.

Der osmotische Druck 95
a. Bestimmung des osmotischen Druckes durch Plasmolyse 102
b. Bestimmung des osmotischen Druckes nach der Methode der roten Blutkörperchen 104
c. Bestimmung des osmotischen Druckes mit dem Hämatokrit 107
d. Bestimmung des osmotischen Druckes nach anderen physiologischen Methoden 110
Die Diffusion 111

Zehnter Vortrag.

Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Stoffe 119
a. Die Gefrierpunktserniedrigung 119
b. Die Siedepunktserhöhung 127

Elfter Vortrag. Seite

Die elektrolytische Dissociation 134
Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (Methode von Kohlrausch) . 142

Zwölfter Vortrag.

Die elektrolytische Dissociation (Fortsetzung) 155
Die elektrolytische Dissociation des Wassers und die Hydrolyse . . . 164

Dreizehnter Vortrag.

Anwendungen 167
A. Auf hygienischem Gebiete 167
Die Lehre der Desinfektion im Lichte der Theorie der elektrolytischen Dissociation 168
B. Auf pharmakologischem Gebiete 174

Vierzehnter Vortrag.

Anwendungen (Fortsetzung) 185
C. Auf physiologischem Gebiete 185
Der Geschmack verdünnter Lösungen 187
Der osmotische Druck tierischer Flüssigkeiten 190
Die Permeabilität der Blutkörperchen 196
Untersuchungen über den osmotischen Druck zwischen Mutter und Kind 199

Fünfzehnter Vortrag.

Anwendungen (Fortsetzung) 201
Die osmotische Analyse 201
Giftwirkungen 205

Sechzehnter Vortrag.

Elektromotorische Wirkungen 212
Die Messung elektromotorischer Kräfte 216
Die Normalelemente 217
Die Akkumulatoren 219
Das Kapillarelektrometer und das Galvanometer 223
Die Reinigung des Quecksilbers 225
Die Ausführung der Messungen 226

Siebzehnter Vortrag.

Elektromotorische Wirkungen (Fortsetzung) 231
Die Theorie der galvanischen Elemente 231

Namen-Register 241
Sach-Register 245

Berichtigungen und Zusätze.

Seite 3, Zeile 16 v. u., statt unendliche lies: unendlich.

Seite 19, Fussnote 4. Vgl. auch Sjöquist, Skandinavisches Archiv f. Physiol. **5**, 276 (1895); Spiro und Pemsel, Zeitschr. f. physiol. Chem. **26**, 233 (1898); Erb, Zeitschr. f. Biol. **41**, 1901. Citat nach Separatabdruck.

Seite 52, Fussnote, statt weshalb speziell lies: weshalb hier speziell.

Seite 56, Zeile 13, v. o statt oberhalb des lies: über dem.

Zusatz zur Fussnote auf S. 166: Vgl. auch Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. **5**, 1 (1890); Ley, ibid. **30**, 109 (1899).

Erster Vortrag.

Meine Herren!

Ich betrachte es als ein sehr erfreuliches Zeichen der Zeit, dass sich bei Ihnen, Medizinern sehr verschiedener Richtung, das Bedürfnis herausgestellt hat, die Errungenschaften der allgemeinen oder physikalischen Chemie in den letzten fünfzehn Jahren näher kennen zu lernen.

Dass die Anschauungen und Methoden, zu welchen dieser junge Wissenszweig führt, auch für den Arzt von hervorragender Bedeutung sein können, davon zeugt wohl am schlagendsten die Thatsache, dass dieselben auf physiologischem, pharmakodynamischem und biologischem Gebiete täglich mehr und mehr Verwendung finden.

Mögen unsere Vorträge dazu beitragen, Sie von dem grossen Nutzen, welchen das Studium dieser schönen Wissenschaft für den Arzt hat, zu überzeugen.

Was nun den Stoff betrifft, welcher hier zur Besprechung gelangen soll, so glaube ich, dass, mit Rücksicht auf die beschränkte Zahl der Vorträge, die Systematik in den Hintergrund treten darf. Die zu erörternden Kapitel werden sich soviel wie möglich denjenigen Problemen anschliessen, welche für den Mediziner, welcher sich der Experimentalforschung widmet, das meiste Interesse bieten, während auch auf die bis dahin in dieser Richtung erzielten Ergebnisse die Aufmerksamkeit zu lenken ist.

Zunächst betrachten wir

Die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zum Ausgangspunkt nehmen wir das Gesetz der chemischen Massenwirkung (Guldberg und Waage 1867), welches aussagt, dass bei chemischen Reaktionen die chemische Wirkung der aktiven Masse der reagierenden Körper proportional ist; die aktive Masse eines Stoffes ist die Menge desselben in der Volumeinheit (Konzentration).

Bringt man eine Anzahl von Stoffen, welche sich miteinander chemisch umsetzen können, zusammen, so wird eine Reaktion eintreten, welche nach einer gewissen Zeit (praktisch) ihr Ende erreichen wird: man sagt dann: das System ist im Gleichgewicht. Sowohl der Reaktionsverlauf, wie das Gleichgewicht, welches nach Ablauf der Reaktion eintritt, wird nun von dem Gesetze von Guldberg und Waage beherrscht.

Betrachten wir den einfachsten Fall, in welchem nur eine Molekel eines Stoffes eine Zersetzung erleidet, so haben wir eine

A. Monomolekulare Reaktion.

Erhitzt man z. B. Arsenwasserstoff in einem Glasrohr, so wird das Gas in Arsen und Wasserstoff zerlegt, und zwar nach der Gleichung:

$$AsH_3 = As + 3H.$$

Diese Zersetzung nennen wir eine monomolekulare, weil die Reaktionen in der einfachen Molekel AsH_3 stattfindet.

Da nun während der Reaktion der Arsenwasserstoff verschwindet (derselbe wird ja durch die Erhitzung in seine Bestandteile zerlegt), so kann nach dem Gesetz von Guldberg und Waage die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht konstant bleiben; dieselbe wird fortwährend abnehmen, da die aktive Masse des Arsenwasserstoffs fortwährend abnimmt. Denken wir uns, dass pro Minute jedesmal der zehnte Teil des zur Zeit vorhandenen Arsenwasserstoffs zersetzt wird, so erleiden nach 1, 2, 3 Minuten folgende Mengen die Zersetzung:

Zeit	Vorhandene Menge	Zersetzte Menge (pro Minute)
0—1	1·000	$0{\cdot}1 \times 1{\cdot}000 = 0{\cdot}100$
1—2	$(1{\cdot}000 - 0{\cdot}100) = 0{\cdot}900$	$0{\cdot}1 \times 0{\cdot}900 = 0{\cdot}0900$
2—3	$(0{\cdot}900 - 0{\cdot}0900) = 0{\cdot}810$	$0{\cdot}1 \times 0{\cdot}81 = 0{\cdot}0810$
3—4	$(0{\cdot}810 - 0{\cdot}081) = 0{\cdot}729$	$0{\cdot}1 \times 0{\cdot}729 = 0{\cdot}0729$
4—5	$(0{\cdot}729 - 0{\cdot}0729) = 0{\cdot}656$	$0{\cdot}1 \times 0{\cdot}656 = 0{\cdot}0656$
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

Es war je am Anfange die Menge 1·000 vorhanden. Nach unserer Annahme wird hiervon pro Minute der zehnte Teil (0·1) zersetzt, somit ist nach Ablauf der ersten Minute noch vorhanden $1{\cdot}000 - 0{\cdot}1 \times 1{\cdot}000 = 0{\cdot}900$. Von dieser Menge wird in der zweiten Minute wieder der zehnte Teil, also $0{\cdot}1 \times 0{\cdot}900 = 0{\cdot}0900$ zersetzt; nach Ablauf der zweiten Minute ist die vorhandene Menge also $0{\cdot}900 - 0{\cdot}0900 = 0{\cdot}810$ u. s. w. Ist C die Konzentration des Arsenwasserstoffs zur Zeit t | C messen wir in g-Molekeln[1]) pro Liter, d. h. wir nennen die Konzentration des

[1]) Statt Grammmolekel benutzt man, auf Ostwalds Vorschlag, häufig den kürzeren Namen Mol.

Arsenwasserstoffs 1, wenn sich pro Liter darin 1 Mol (= 78 *g* Arsenwasserstoff, denn $As = 75$, $H_3 = 3$ befindet], und nennen wir dC die kleine Änderung, welche die Konzentration in einer sehr kurzen Zeit dt erleidet, so können wir den Satz, welcher besagt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration proportional ist, folgendermassen ausdrücken:

$$-\frac{dC}{dt} = kC. \qquad (1)$$

$\frac{dC}{dt}$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit, d. i. das Verhältnis zwischen der zersetzten Menge und der Zeit, welche zu dieser Zersetzung erfordert wird; $\frac{dC}{dt}$ hat ein negatives Vorzeichen, weil die Konzentration des Arsenwasserstoffs bei zunehmender Zeit, also beim Grösserwerden von t abnimmt.

Die Bedeutung des Faktors k ergiebt sich sogleich, wenn wir in obiger „Differentialgleichung" $C = 1$ setzen; k ist die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn der Stoff, welcher sich zersetzt, die Einheit der Konzentration besitzt. Man nennt k die Geschwindigkeitskonstante oder auch Reaktionskonstante. Obige Gleichung zeigt uns also, in welcher Weise eine sehr kleine (unendlich kleine) Konzentrationsänderung (dC) in einer sehr kurzen (unendlich kurzen) Zeit (dt) mit der Konzentration (C) des in Zersetzung begriffenen Stoffes zusammenhängt.

Es ist nun aber nicht möglich, einen Versuch auszuführen, welcher nur unendlich kurze Zeit dauert. Jeder Versuch erfordert eine endliche Zeit, und ohne weiteres wäre also die obige Gleichung in der Praxis nicht brauchbar. Nun lehrt aber die Integralrechnung, in welcher Weise man die unendliche geringen Konzentrationsänderungen (dC) in unendlich kleinen Zeiten (dt) summieren und daraus auf die (endliche) Konzentrationsänderung in einer bestimmten, endlichen Zeit schliessen kann.

Die Gleichung wird durch „Integration" für die Daten des Versuchs brauchbar gemacht.

Diese „Integration", eine Rechenoperation also, führt zu dem Ergebnis, dass stets zwischen der Konzentration C und der Zeit t, zu welcher das System diese Konzentration besitzt, folgende Beziehung besteht:

$$-l.C = kt + \text{Konstans}. \qquad (2)$$

Hierin bedeutet $l.C$ den natürlichen Logarithmus der Konzentration. Ist die gemessene Konzentration des sich zersetzenden Stoffes zur Zeit t_1 gleich C_1, zu dem Zeitpunkte t_2 gleich C_2, so ist nach Gleichung (2) zu setzen:

$$\begin{aligned} -l.C_1 &= kt_1 + \text{Konstans} \\ -l.C_2 &= kt_2 + \text{Konstans} \\ \hline l.C_2 + l.C_1 &= k(t_2 - t_1) \end{aligned}$$

$$l.\frac{C_1}{C_2} = k\,t_2 - t_1$$

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1}\, l.\frac{C_1}{C_2} \qquad 3$$

In dieser Gleichung stehen ausschließlich Werte, welche durch den Versuch gegeben sind; wir können somit k berechnen.

So wurde z. B. für k beim Arsenwasserstoff bei 302° gefunden:

$$k = 0{\cdot}0175.$$

Welche Bedeutung hat nun diese Zahl, chemisch betrachtet?

Dieselbe sagt aus, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs bei 302° eine derartige ist, dass, wenn man während der Zeiteinheit die Menge des Arsenwasserstoffs, welche sich zersetzen kann, durch stets erneuten Ersatz des bereits zersetzten Teiles konstant erhält, nach dieser Zeit von der ursprünglich vorhandenen Menge 0·0175, d. i. also 1·75 % zersetzt worden ist. Es wird hierbei angenommen, dass die Reaktionsprodukte, in diesem Falle also das Arsen und der Wasserstoff, fortwährend entfernt werden.

In der Litteratur findet man die Gleichung 3 öfters in etwas anderer Form. Ist die Konzentration des Stoffes, welcher die Zersetzung erleidet, zu Anfang des Versuches ($t = 0$) gleich A, und ist die zur Zeit t umgewandelte Menge x_1, so ist zu dieser Zeit die Konzentration der noch vorhandenen Menge $A - x_1$, und dieser Wert ist also gleich C_1 in der Gleichung (3). Ist die zersetzte Menge zur Zeit t_2 gleich x_2, so ist $A - x_2$ gleich C_2 zu setzen. Unsere Gleichung (3) nimmt dann folgende Form an:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1}\, l.\frac{A - x_1}{A - x_2}.$$

Der langsame Verlauf der Zersetzung des Arsenwasserstoffs weist darauf hin, dass nicht sämtliche Molekeln eines Gases sich in demselben Zustand befinden: wäre solches der Fall, so würde die Zersetzung von allen Molekeln gleichzeitig oder gar nicht stattfinden.

B. Bimolekulare Reaktion.

Findet ein chemischer Prozess statt, in welchen zwei Molekeln mit einander reagieren, so nennt man diesen Vorgang eine bimolekulare Reaktion.

Als Beispiel wählen wir einen Vorgang, welcher in der physikalischen Chemie beim Studium von vielen wichtigen Problemen bereits treffliche Dienste geleistet hat. Es handelt sich um die Verseifung von Estern mittels Basen; gilt es den Fall, wo Äthylacetat durch Natron verseift wird, so können wir diesen Vorgang durch folgende Gleichung darstellen:

$$CH_3COONa + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH.$$

Werden verdünnte wässerige Lösungen von Äthylacetat und Natron zusammengegossen, so werden die beiden gelösten Stoffe nur dort in Wechselwirkung treten können, wo ihre Molekeln zusammentreffen. Die Zahl derartiger Zusammenstösse wird offenbar der Anzahl Molekeln des Äthylacetats, welche in der Volumeinheit der Lösung vorhanden sind, proportional sein, während sich das Gleiche in betreff der Natronmolekeln aussagen lässt.

Ist nun die Konzentration des Äthylacetats C_1, d. h. sind pro Liter der Lösung C_1 Mole $CH_3COOC_2H_5$ vorhanden, und ist die Konzentration des Natrons C_2, d. h. sind pro Liter der Lösung C_2 Mole $NaOH$ zugegen, so ist:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_1 C_2 \quad \text{und} \quad -\frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1 C_2.$$

Diese beiden Differentialgleichungen, von welchen der Verlauf der bimolekularen Reaktion bestimmt wird, lassen sich nun zu einer einzigen zusammenziehen, wenn wir uns denken, dass das Äthylacetat und das Natron in der Lösung in äquivalenten Mengen zugegen sind, es sind das also Mengen, welche sich in jedem Augenblick der Reaktion gegenseitig vollständig binden.

Ist die Konzentration in Bezug auf das Äthylacetat gleich C, so ist unter der gemachten Annahme der Äquivalenz der vorhandenen Mengen, diejenige des Natrons gleichfalls C, und die Gleichung, welche den Reaktionsverlauf bestimmt, ist dann:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \times C = kC^2.$$

Die Integration dieser Gleichung ergiebt:

$$\frac{1}{C} = kt + \text{Konstans.} \tag{1}$$

Wie können wir nun k in diesem Falle experimentell bestimmen?

Zu diesem Zwecke bestimmen wir C_1 des Natrons (resp. des Äthylacetats) zur Zeit t_1, sodann die Konzentration C_2 des Natrons (resp. des Äthylacetats) zur Zeit t_2. Die Gleichung (1) liefert uns dann folgende Beziehungen:

$$\frac{1}{C_1} = kt_1 + \text{Konstans}$$

$$\frac{1}{C_2} = kt_2 + \text{Konstans}$$

$$\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1} = k(t_2 - t_1).$$

Eine kleine Umrechnung ergiebt:

$$\frac{C_1 - C_2}{C_1 C_2} = k(t_2 - t_1)$$

$$\text{oder:} \quad k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{C_1 - C_2}{C_1 C_2}.$$

Da nun t_1, t_2, C_1, C_2 durch den Versuch ermittelt sind, so können wir k berechnen.

Ersetzen wir in dieser Gleichung (wie auf S. 4) C_1 durch $A - x_1$, C_2 durch $A - x_2$, so nimmt dieselbe folgende, in der Litteratur häufig vorkommende Form an:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1}\left(\frac{1}{A - x_2} - \frac{1}{A - x_1}\right).$$

Ehe wir für einen bestimmten Fall die experimentelle Ausführung dergleichen Messungen näher beschreiben, bemerken wir, dass bei unseren sämtlichen Erörterungen über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen stillschweigend vorausgesetzt wurde, dass dieselben bei konstanter Temperatur verliefen. Wie wir später sehen werden, übt die Temperatur auf die Geschwindigkeit aller Reaktionen einen sehr grossen Einfluss aus; dieselbe nimmt bei einer Temperaturerhöhung von 10° etwa 200 bis 300 % zu. Es muss also stets dafür gesorgt werden, dass die Wärme, welche während des Reaktionsvorganges von der Umwandlung selbst erzeugt wird, so gering wie möglich sei, damit ihr beschleunigender Einfluss nicht zur Geltung kommen kann.

Ausserdem aber sind die nötigen Massregeln zu nehmen, damit die Umgebung, in welcher die Reaktion stattfindet, während derselben keine Temperaturänderung erleidet.

Hierzu benutzt man sogenannte Thermostaten, das sind Vorrichtungen, welche uns in den Stand setzen, während unbestimmter Zeit konstante Temperaturen zu erhalten. Da nun derartige Vorrichtungen bei vielen anderen Untersuchungen auf physiko-chemischem Gebiete zur Anwendung kommen, und dieselben sich in den letzten Jahren sehr vervollkommnet haben, so möchte ich an dieser Stelle ein Kapitel über diese Apparate einschalten.

Die Erzeugung konstanter Temperaturen.

Zur Erzeugung konstanter Temperaturen zwischen 0° und 200° führt der Gebrauch von Flüssigkeitsbädern am bequemsten zum Ziel. Es wird hier die Anforderung gestellt, dass während unbestimmter Zeit die Temperatur zwischen nur sehr engen Temperaturgrenzen schwankt. Zwischen 0° und 50° sind diese Schwankungen bei den näher zu beschreibenden Apparaten $^3/_{100}{}^0$, zwischen 50° und 100° etwa $^1/_{10}{}^0$, zwischen 100° und 200° etwa $^2/_{10}{}^0$.

In Fig. 1 ist AA ein kupferner Cylinder (Höhe 23 cm, Durchmesser 29 cm), an welchen sich die Stange a_1, welche als Stativ dient, mittels der Schrauben ee anschrauben lässt. Der auf dieser Stange verschiebbare Arm P trägt am Ende eine Klemme, in welche der Kupfercylinder f, welcher die Axe aa durchlässt, eingezwängt werden

kann. Diese Axe hat einen Durchmesser von 5 mm und trägt die verschiebbare Messingscheibe *b*, welche mittels eines Schnurlaufs *ddd*

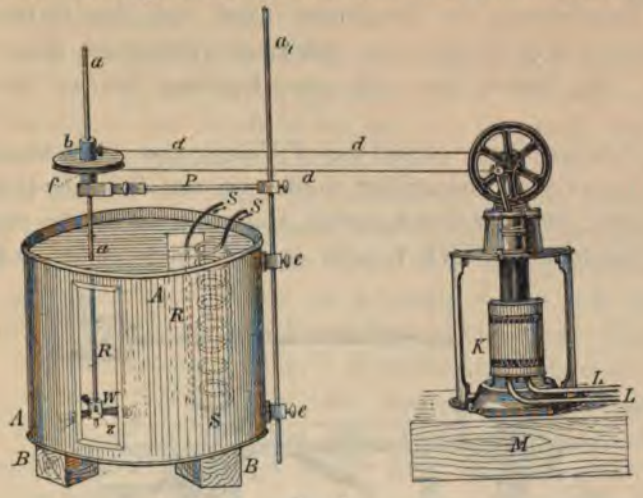


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

von dem Heissluftmotor *K* in schnelle Umdrehung versetzt werden kann, sowie eine kleine Dampfschiffschraube *W*, welche gleichfalls verschiebbar

ist. R und R sind Glasfenster, welche es ermöglichen, in den Behälter AA hinein(resp. hindurch-)zusehen.

Zur Regulierung der Temperatur kann man den Ostwaldschen Toluolregulator (Fig. 2) oder den elektrischen Regulator (Fig. 3 und 4) benutzen. Mit beiden lässt sich eine Konstanz bis auf etwa 0·03° erreichen.

Der Toluolregulator enthält bei T Toluol, das zweckmässig einige Male von Quecksilber abdestilliert worden ist, von K bis K_1 Quecksilber. Die Schaltung der Gaszuleitungs(resp. Ableitungs-)schläuche ergiebt sich aus der Zeichnung. GKK_1T wird in den Thermostaten AA (Fig. 1)

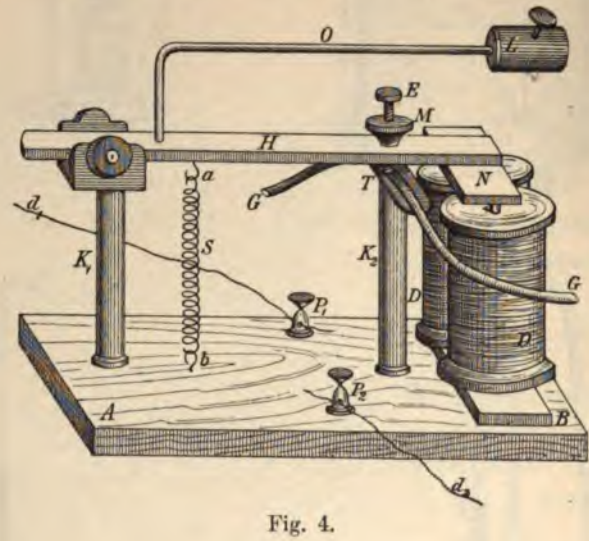


Fig. 4.

so tief untergetaucht, dass die Flüssigkeit in AA bis K_1 reicht, mit anderen Worten, dass das Quecksilber im Regulator sich unterhalb des Flüssigkeitsspiegels des Thermostaten befindet. Das ausgezogene Glasrohr Gd ist bei d gerade abgeschnitten.

Steigt die Temperatur im Thermostaten, und wird infolgedessen d durch das Quecksilber im Rohre KK_1 abgeschlossen, so strömt durch t_1kgt_2hi noch immerhin so viel Gas dem Brenner zu, dass eine kleine Flamme brennen bleibt. Fällt die Temperatur, so wird der Weg t_1bcd wieder frei, und die Flamme vergrössert sich. Da der Ausdehnungskoëffizient des Toluols ein sehr grosser ist, so ist der Regulator sehr empfindlich. Man wird dieses Instrument besonders dann benutzen, wenn es sich darum handelt, während sehr langer Zeit (Tage, Monate, Jahre) eine konstante Temperatur zu erzielen.

Soll während kürzerer Zeiträume bei verschiedenen konstanten Temperaturen gearbeitet werden, so empfiehlt sich der Gebrauch des elektrischen Regulators.

Die Glasbirne *RRRR* (25 bis 40 ccm Inhalt) [Fig. 3] ist mit Quecksilber gefüllt und wird an einem Kupferdraht in den Thermostaten gehängt; das Quecksilber in der Kapillare *aa* soll sich unterhalb des Flüssigkeitsspiegels des Thermostaten befinden. Der Platindraht *i* ist in das Glas eingeschmolzen und endet im Quecksilber. In die Kapillare wird ein Platindraht *P* so tief eingesteckt, dass derselbe bei der Temperatur, bei welcher der Regulator benutzt werden soll, das Quecksilber in der Kapillare gerade berührt. Mittels der Schraube *S* lässt sich das Quecksilberniveau auf beliebige Höhe einstellen. Neben dem Thermostaten wird der Apparat, welcher in Fig. 4 abgebildet ist, aufgestellt.

Auf ein Brett *AB* sind die zwei Säulen $K_1 K_2$ geschraubt. Der Hebel *H* ist um *Z* drehbar. Das Ende desselben (*N*) ist ein Anker, welcher sich oberhalb der Pole zweier Elektromagnete *DD* befindet. Werden diese magnetisch, so wird *N* angezogen; infolgedessen drückt die Schraube *E* (mit Kontraschraube *M*) auf den Zuleitungsschlauch *GG* der Gasleitung, welche in der Rinne *T* liegt, und schliesst denselben ab. Durch Einschaltung eines *T*-Rohres bleibt jetzt ein zweiter Weg für das Gas offen, so dass eine kleine Flamme brennen bleibt.

Mittels der Spiralfeder *S* und des Laufgewichtes *L*, welches auf der Stange *O* verschiebbar ist, kann der Druck auf *GG* erhöht oder erniedrigt werden.

Man verbindet nun *i* in Fig. 3 mit dem einen Pol einer Akkumulatorenbatterie von 2 Zellen, *p* mit d_1 in Fig. 4 und d_2 mit dem anderen Pol der Akkumulatoren.

Indem man den Draht *p* in der Kapillare *aa* verschiebt oder die Schraube *S* dreht, lässt sich die Temperatur, welche konstant gehalten werden soll, beliebig ändern.

Steht elektrische Energie zur Verfügung, z. B. in der Form einer grösseren Akkumulatorenbatterie, so lässt sich durch Benutzung des beschriebenen Prinzips und dem Gebrauch einer Glühlampe, welche als Erwärmungszentrum dient, ein einfacher Apparat konstruieren, dessen Gebrauch gewisse Vorteile bietet.

Der Zweck des spiralförmigen Kupferrohrs *SS* in Fig. 1 ist folgender: Wenn die Temperatur des Arbeitsraumes hoch ist, wie z. B. im Sommer, so kann es vorkommen, dass die kleine Flamme unter dem Thermostaten, welche brennen bleibt, wenn der Regulator das Gas abgeschlossen hat, der Flüssigkeit des Thermostaten noch zu viel Wärme

zuführt, und die Temperatur infolgedessen steigen würde. Indem man nun das Rohr *SS* an die Wasserleitung anschliesst, kann durch die hiermit erreichte Abkühlung dem genannten Übelstande abgeholfen werden.

Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats durch Natron.

Zur Erläuterung des Ganges einer experimentellen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wollen wir jetzt die Ermittelung der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats durch Natron näher beschreiben und setzen den Fall, dass es sich bei 25° um die Reaktion zwischen einer $^1/_{40}$-norm. Äthylacetatlösung und einer solchen von $^1/_{40}$-norm. *NaOH* handelt.

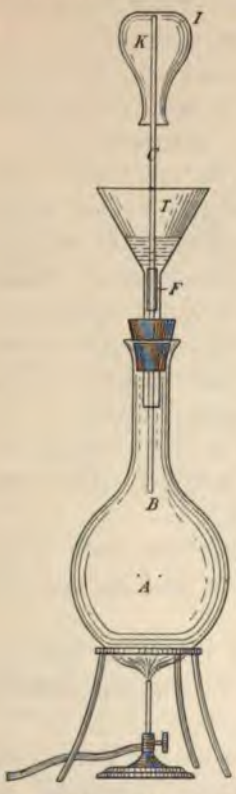


Fig. 5.

Wir haben dann zu verschiedenen Zeiten t_1, t_2, t_3, t_4 . . . . t_n, die zu diesen Zeiten gehörigen Konzentrationen C_1, C_2, C_3, C_4 . . . C_n des Natrons zu ermitteln, denn wenn wir diese Werte kennen, so sind in der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{C_1 - C_2}{C_1 C_2}$$

alle Werte bestimmt, somit auch k.

Wir bringen nun in Kölbchen aus Jena-Glas (100 ccm) mittels einer Pipette 50 ccm einer $^1/_{20}$-norm. Natronlösung, welche vollkommen kohlensäurefrei sein soll[1]).

Die Glaskölbchen werden vorher ausgedämpft, d. h. das lösliche Alkali des Glases wird mittels eines Dampfstrahles ausgelaugt. Es ist dieses darum nötig, weil ohne diese Fürsorge die Menge des in der zugesetzten $^1/_{20}$-normalen Natronlösung vorhandenen Natrons in unbekannter Weise erhöht werden würde.

Zum Ausdämpfen bedient man sich zweckmässig der in Fig. 5 gezeichneten Vorrichtung von Abegg.

A ist eine Kochflasche von etwa 200 ccm Inhalt, in welcher Wasser gekocht wird.

---

[1]) Siehe über die Bereitung kohlensäurefreier Lauge und deren Aufbewahrung: J. Spohr, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 194 (1888). Paul, ibid. **14**, 109 (1894). E. Cohen, ibid. **37**, 69 (1901).

Mittels eines durchbohrten Korkes wird der Trichter T aufgesetzt, welcher ein Glasrohr C trägt, welches mittels des Kautschukrohrs F in den Stiel desselben festgesetzt worden ist. Der auszudämpfende Kolben K wird in der angegebenen Weise aufgehängt. Das ablaufende, alkalihaltige Wasser sammelt sich in dem Trichter.

Das Kölbchen, mit 50 ccm der $^1/_{20}$-normalen Natronlösung beschickt, wird mit einem paraffinierten Pfropfen verschlossen, in einen mit Blei beschwerten Fuss (Fig. 6) eingesetzt und an einem Haken aus Kupferdraht in den Thermostaten (25°) gehängt.

Fig. 6.

Ausserdem hängt man in den denselben eine Flasche, welche mit einer Bleiplatte beschwert wird; diese Flasche enthält einen grösseren Vorrat einer $^1/_{20}$-normalen Äthylacetatlösung.

Wenn die Lösungen die Temperatur des Thermostaten angenommen haben, wird das Äthylacetat mittels einer 50 ccm fassenden Pipette der Lösung entnommen und schnell in das Kölbchen gebracht.

Man schüttelt dasselbe tüchtig durch und stellt nun eine Anzahl ausgedämpfter Kölbchen bereit, in welche mit einer Pipette 10 ccm $^1/_{20}$-norm. Salpetersäure gegeben werden.

Nach Verlauf einer gewissen Zeit, z. B. nach zwei Minuten, entnimmt man dem Kölbchen, welches sich im Thermostaten befindet, mit einer Pipette 10 ccm und lässt diese in das erste, mit Salpetersäure beschickte Kölbchen fliessen. Die Mitte (t_1) zwischen den Zeitpunkten, zu welchen das Reaktionsgemisch von Äthylacetat und Natron in die Säure zu fliessen anfängt, und der letzte Tropfen desselben dort anlangt, rechnet man als Anfang der Reaktionszeit. Diese Zeiten werden zweckmässig an einem Chronometer, welches $^1/_5$ Sekunden zeigt, abgelesen.

Sobald das Reaktionsgemisch in die Salpetersäure fliesst, wird die in dem Gemisch noch vorhandene Natronlauge neutralisiert: die Reaktion wird im Zeitpunkte t_1 gehemmt. Bestimmt man nun durch Titrieren mit $^1/_{40}$-norm. Natronlauge den Überschuss der vorhandenen Salpetersäure, so ergiebt sich daraus die Konzentration (C_1) des zur Zeit t_1 vorhandenen Natrons im Reaktionsgemisch.

Nachdem zwei Minuten verflossen sind, wird der obige Versuch wiederholt; man kennt dann die Konzentration (C_2) des Natrons im Reaktionsgemisch zur Zeit t_2 u. s. w. In dieser Weise wurde bei 25° gefunden:

Verseifung von $^1/_{40}$-norm. Äthylacetat mit $^1/_{40}$-norm. Natron.

t (in Minuten)	Ct (in ccm $^1/_{40}$-norm. $NaOH$)	k
2	7·29	—
4	5·82	6·93
6	4·90	6·77
8	4·18	6·80
10	3·63	6·91
12	3·23	6·89
		Im Mittel $k = 6·86$

Soll nun aus diesen Zahlen, welche der Versuch geliefert hat, mittels der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{C_1 - C_2}{C_1 C_2}$$

die Verseifungsgeschwindigkeit k berechnet werden, so ist zunächst zu beachten, dass zur Zeit t_1 (= 2) die Konzentration (C_1) in den 10 ccm des Reaktionsgemisches, welche wir titriert haben, den $\frac{7·29}{10}$ten Teil der ursprünglichen Konzentration ($^1/_{40}$-norm.) beträgt, also:

$$C_1 = \frac{7·29}{10} \times \frac{1}{40}.$$

In derselben Weise ist nach t_2 (= 4 Minuten) $C_2 = \frac{5·82}{10} \times \frac{1}{40}$ u. s. w.

Es berechnen sich somit die Werte von k in der dritten Kolonne nach folgenden Gleichungen:

$$k = \frac{1}{4-2} \cdot \frac{\frac{7·29}{10} \times \frac{1}{40} - \frac{5·82}{10} \times \frac{1}{40}}{\frac{7·29}{10} \times \frac{1}{40} \times \frac{5·82}{10} \times \frac{1}{40}} = 6·93$$

$$k = \frac{1}{6-4} \cdot \frac{\frac{7·29}{10} \times \frac{1}{40} - \frac{4·90}{10} \times \frac{1}{40}}{\frac{7·29}{10} \times \frac{1}{40} \times \frac{4·90}{10} \times \frac{1}{40}} = 6·77 \text{ u. s. w.}$$

Wie die Tabelle zeigt, ist das Mittel der in dieser Weise berechneten Werte von k gleich 6·86.

Welches ist nun die Bedeutung dieser Zahl in chemischer Hinsicht? Dieselbe sagt aus, dass, wenn bei 25° $^1/_{40}$-norm. Äthylacetat mittels $^1/_{40}$-norm. $NaOH$ verseift wird, pro Minute 6·86 Mole des Esters verseift werden würden, wenn pro Liter 1 Mol des Esters und 1 Mol Natron zugegen wären, und man Sorge trägt, dass die Reaktionsprodukte fortwährend entfernt werden, und die umgewandelte Menge des Esters und der Base fortwährend ersetzt werden.

Die Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene starke Basen, wie $NaOH$, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ verseifend wirken, ist bei der nämlichen Temperatur für alle dieselbe. Die Erklärung dieser Thatsache werden wir bei der späteren Erörterung der Theorie der

elektrolytischen Dissociation geben. Es wird sich dann zeigen, dass das sogenannte *OH*-(Hydroxyl)Ion, eines der Spaltungsprodukte der betreffenden Basen in verdünnter wässeriger Lösung, die Verseifung herbeiführt.

Es ist denn auch die Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit eine allgemeine Methode zur Feststellung der Thatsache, ob gewisse Stoffe in einer Lösung in *OH*-Ionen zerfallen sind.

So ist z. B. von Wys[1]) auf diesem Wege festgestellt worden, bis zu welchem Betrag das Wasser in seine Ionen *H* und *OH* zerfällt, und Shields[2]) hat den Zerfall von Salzen in freie Base und Säure in wässeriger Lösung, die sogenannte Hydrolyse, untersucht. Auf diese Erscheinungen werden wir später noch zurückkommen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 514 (1893).

[2]) Ibid. **11**, 492 (1893) und **12**, 167 (1893).

bimolekularer sei. Wäre dieses der Fall, so würde die Inversion nach der Gleichung:

$$-\frac{dC_1}{dt} = kC_1C_2$$

vor sich gehen müssen, wo C_1 die Konzentration des Rohrzuckers, C_2 diejenige des Wassers ist (siehe S. 5).

Da nun aber die vorhandene Menge Wasser im Reaktionsgemisch sehr gross ist im Verhältnis zu der Menge des Rohrzuckers, so ist die Änderung der Konzentration des Wassers während der Reaktion gleich 0 zu setzen, also die Konzentration (C_2) als konstant zu betrachten. Daher wird unsere Gleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \qquad (1)$$

wenn wir die Konzentration des Rohrzuckers jetzt C nennen. Diese Gleichung ist nun aber dieselbe, welche wir auf S. 3 als die Gleichung der monomolekularen Reaktion kennen gelernt haben. Thatsächlich verläuft die Inversion denn auch wie eine monomolekulare Reaktion.

Wird Gleichung (1) integriert, so ergiebt sich nach S. 4:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} l . \frac{C_1}{C_2}$$

oder auch (nach S. 4):

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} l . \frac{A - x_1}{A - x_2} \qquad (2).$$

k nennt man die Inversionskonstante.

Handelt es sich z. B. um die experimentelle Bestimmung der Inversionskonstante der $^1/_2$-norm. Salzsäure bei 25°, so führt folgender Weg zum Ziele: Reinster Krystallzucker wird in Wasser[1]) gelöst (man stellt z. B. eine 20%ige Vorratslösung her); in diese Lösung wird, zur Vermeidung der Entwickelung von Bakterien, etwas Kampfer gegeben. Von dieser Lösung giebt man 10 ccm in zwei[2]) kleine ausgedämpfte (vgl. S. 10) Flaschen, welche jede etwa 25 ccm fassen, und hängt dieselben in den Thermostaten (Fig. 1) ein, welcher auf 25° gebracht ist. Sobald der Inhalt der Flaschen diese Temperatur angenommen hat, giebt man zu der Zuckerlösung in jedes Fläschchen 10 ccm normaler Salzsäure (welche also 36·5 g *HCl* pro Liter enthält), welche im Thermostaten auf 25° vorgewärmt worden ist, und notiert auf einem Chronometer, welches $^1/_5$ Sekunden anzeigt, die Zeit (t_1). Nach einer bestimmten Zeit schüttet man einen Teil des Inhalts der ersten

[1]) Auf die Darstellung von reinem Wasser, wie solches für diese Zwecke benutzt werden soll, werden wir später bei der Besprechung der Leitfähigkeit gelöster Elektrolyte zurückkommen.

[2]) Zur Kontrolle führt man stets wenigstens zwei Versuche unter denselben Verhältnissen aus.

Flasche in das vollkommen trockene Polarisationsrohr eines Polaristrobometers, bestimmt die Drehung der Lösung und notiert die dazu gehörige Zeit (t_2). Da die Drehung des gebildeten Invertzuckers (so nennt man das entstandene Gemisch von *d*-Glukose und *d*-Fruktose) von der Temperatur abhängig ist, so sorgt man dafür, dass das Polarisationsrohr von einem Wassermantel umgeben ist, welcher auf konstanter Temperatur erhalten wird. Mittels einer kleinen Saug- und Druckpumpe lässt man das Wasser des Thermostaten in diesem Mantel zirkulieren[1]).

Nachdem nun die Drehung der Lösung zur Zeit t_2 bestimmt worden ist, giesst man dieselbe in die Flasche, welche im Thermostaten geblieben ist, zurück. Nach einiger Zeit wiederholt man die Bestimmung (zur Zeit t_3) u. s. w.

Zählen wir die Zeit t_1 als Nullpunkt des Versuchs (d. h. zur Zeit t_1 hatte die Inversion noch nicht stattgefunden, somit war zu dieser Zeit die Dauer der Inversion gleich Null), so wird unsere Gleichung (2):

$$k = \frac{1}{t_2} l. \frac{A}{A - x_2},$$

da t_1 und x_1 (die umgewandelte Menge des Rohrzuckers zur Zeit $t_1 = 0$) beide gleich Null sind[2]). A ist die Konzentration des Rohrzuckers am Anfange des Versuchs; x_2 die Konzentration des Zuckers zur Zeit t_2.

So wurde z. B. bei einem Versuch bei 25° gefunden:

Inversion durch $^1/_2$-norm. *HCl*.

t (in Minuten)	Drehungswinkel	k
0	25·16	—
56	16·95	21·80
116	10·38	21·79
176	5·46	21·85
236	1·85	21·85
371	— 3·28	22·08
∞	— 8·38	—
		Im Mittel[3]) $k = 21·87$

Der Drehungswinkel zur Zeit $t = 0$ ist derjenige der ursprünglichen Zuckerlösung; der Winkel zur Zeit $t = \infty$ ist die Drehung nach vollständiger Inversion.

---

[1]) Vgl. E. Cohen, Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 145 (1899).

[2]) Eine Tabelle, welche die Rechnung ungemein vereinfacht, ist von Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie N. F. **29**, 406 (1884) gegeben worden.

[3]) Zur Vermeidung einer unnötigen Anzahl von Nullen sind die Werte von k in der Tabelle mit 10000 multipliziert worden. Es bedeutet also z. B. $k = 21·87$, eigentlich $k = 0·002187$ u. s. w.

Für Säuren, wie die meisten organischen, welche äusserst langsam invertieren, würde die Enddrehung erst nach sehr langer Zeit (abhängig von der Temperatur, bei welcher die Inversion stattfindet), vielleicht nach Monaten oder Jahren erreicht werden.

Nun lässt sich aber diese Enddrehung ohne grossen Fehler berechnen, wenn man die Gleichung von Herzfeld benutzt, welcher auf experimentellem Wege nachgewiesen hat, dass jeder Grad Rechtsdrehung der ursprünglichen Zuckerlösung bei t^0 nach völliger Inversion $(0{\cdot}4266 - 0{\cdot}005\,t)$ Grad Linksdrehung herbeiführt.

Da die Konzentration (A) des Zuckers dem Drehungswinkel proportional ist, ist A gleich $25{\cdot}16 + 8{\cdot}38 = 33{\cdot}54$ zu setzen und x_2 gleich 25·16 vermindert um den zur Zeit t_2 gehörigen Drehungswinkel.

So ergiebt sich z. B. $k = 21{\cdot}79$ (vgl. die Tabelle) aus folgender Rechnung:

$$t_2 = 116;\quad A = 33{\cdot}54;\quad x_2 = 25{\cdot}16 - 10{\cdot}38 = 14{\cdot}78.$$

$$k = \frac{1}{116}\,l\cdot\frac{33{\cdot}54}{33{\cdot}54 - 14{\cdot}78} = \frac{1}{116}\,l\cdot\frac{33{\cdot}54}{18{\cdot}76} = \frac{1}{116}\,l\,1{\cdot}7878$$

$$k = 0{\cdot}002179.$$

Multiplizieren wir diesen Wert mit 10000 zur Vermeidung einer unnötigen Anzahl von Nullen, so ergiebt sich der Wert $k = 21{\cdot}79$ aus der Tabelle [1]).

Die gewöhnlichen Apparate zur Zuckeruntersuchung, welche Prozente Zucker angeben, eignen sich zu den beschriebenen Messungen gleich gut, wie diejenigen, welche die Drehungswinkel abzulesen gestatten, da zwischen diesen Winkeln und den Prozentgehalten der Zuckerlösungen eine nahezu strenge Proportionalität besteht.

Die Untersuchungen, welche nun in der beschriebenen Weise ausgeführt worden sind, haben zu folgenden allgemeinen Ergebnissen geführt:

1. Die Inversionsgeschwindigkeit ist, ceteris paribus, eine sehr verschiedene, je nach dem Charakter der zur Inversion benutzten Säure.

Die sogenannten starken Mineralsäuren invertieren alle ungefähr gleich schnell, während die Fettsäuren z. B. viel langsamer invertieren.

Die nachstehende Tabelle enthält einige Ergebnisse von Ostwalds [2]) Untersuchungen in dieser Richtung mit $^1/_2$-norm. Säuren Die Inversionsgeschwindigkeit der Salzsäure ist gleich 1 gesetzt worden:

Salzsäure	1·000	Trichloressigsäure	0·754
Salpetersäure	1·000	Dichloressigsäure	0·271
Chlorsäure	1·035	Monochloressigsäure	0·0484
Schwefelsäure	0·536	Ameisensäure	0·0153
Benzolsulfonsäure	1·044	Essigsäure	0·0040

[1]) Man beachte, dass k hier mittels Briggscher statt natürlicher Logarithmen berechnet worden ist; da es sich aber nur darum handelt, darzuthun, dass die k-Werte konstant bleiben, ist dieses Vorgehen hier zulässig, da sämtliche k-Werte in dieser Weise sich proportional ändern. [2]) l. c.

Aus der Thatsache, dass sämtliche freie Säuren invertierend wirken, und dass das Wasserstoffion derjenige Bestandteil ist, welchen die Säuren gemeinsam haben, hat man geschlossen, dass dieses Ion der Katalysator des Inversionsvorganges ist. In Übereinstimmung hiermit lehrt der Versuch, dass diejenigen Säuren, welche am stärksten elektrolytisch dissociiert sind, d. h. welche die grösste Anzahl freier Wasserstoffionen in der Volumeinheit enthalten, auch die grösste Inversionsgeschwindigkeit aufweisen.

In sehr verdünnten Lösungen ist nach Palmaers Versuchen[1]) die Geschwindigkeit der Konzentration der Wasserstoffionen streng proportional.

Wir werden später noch Gelegenheit haben, auf diese Verhältnisse näher einzugehen.

2. Durch die Gegenwart neutraler Salze wird die Inversionsgeschwindigkeit sehr bedeutend geändert; manche Salze erhöhen dieselbe, andere erniedrigen die Geschwindigkeit [Arrhenius[2]), Spohr[3])]. Der Grund dieser Erscheinung ist noch nicht vollständig klargelegt worden.

Wie wir oben gesehen haben, liefert die Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit der Ester uns eine Methode zur Beantwortung der Frage, ob und wieviel *OH*-Ionen in einer gewissen Lösung vorhanden sind. In ähnlicher Weise lässt sich durch die Inversion von Rohrzuckerlösungen untersuchen, ob und wieviel *H*-Ionen in einer gewissen Lösung vorhanden sind.

Eine Anwendung dieses Verfahrens ist von O. Cohnheim[4]) gemacht worden zur Bestimmung des Salzsäurebindungsvermögens der Albumosen (Protalbumose, Deuteroalbumose, Heteroalbumose) und des Antipeptons[5]). Folgender Weg führte dabei zum Ziel: invertieren wir eine gewisse Zuckerlösung durch Zusatz einer bestimmten Menge Salzsäure, so kann man in der oben beschriebenen Weise die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorganges bei bestimmter Temperatur ermitteln. Nehmen wir in erster Annäherung mit Cohnheim an, dass die Geschwindigkeit der Konzentration der benutzten Salzsäure proportional ist,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **22**, 492 (1897). [2]) Ibid. **1**, 110 (1897).

[3]) Ibid. **2**, 194 (1888), wo sich Litteraturangabe findet.

[4]) Zeitschr. f. Biologie **33**, 489 (1896). F. A. Hoffmann hat diese Methode zuerst auf Ostwalds Vorschlag in Anwendung gebracht. Vgl. Centralblatt für klinische Medizin 1889, S. 793 und 1890, S. 521: Verhandlungen des X. internationalen med. Kongresses 1890. Abt. 5. Schmidts Jahrb. **233**, 263 (1892).

[5]) Siehe über die Albumosen u. s. w. W. G. Ruppel, Die Proteïne. Beiträge zur experimentellen Therapie von von Behring, Heft 4, 148—150 (1900).

so kennen wir gleichfalls die Inversionsgeschwindigkeit, wenn dieselbe Zuckerlösung bei der nämlichen Temperatur von einer Salzsäure, welche eine andere Konzentration besitzt, invertiert wird. Setzen wir nun Albumose oder Antipepton zu, und wird von diesen Stoffen ein Teil der Salzsäure gebunden, so wird dementsprechend die Inversionsgeschwindigkeit herabgesetzt werden, und in dieser Verminderung haben wir ein Mass für die von den zugesetzten Fremdkörpern gebundene Menge Salzsäure.

Obwohl folgende Rechnung nicht ganz streng ist, so geben wir dieselbe hier, wie sie von Cohnheim geführt worden ist.

Es sei die Inversionskonstante der reinen wässerigen Lösung des Rohrzuckers, wenn dieselbe von Salzsäure invertiert wird, gleich k_1, sodann ist nach S. 17:

$$k_1 = \frac{1}{t} l. \frac{A}{A - x}, \tag{1}$$

wo t die Zeitdauer der Inversion, A die Anfangskonzentration der Zuckerlösung, x die umgewandelte Menge des Zuckers zur Zeit t darstellt.

Wird nun während derselben Zeit t die nämliche Zuckerlösung (bei derselben Temperatur), der eine bestimmte Menge Albumose zugesetzt ist, invertiert, so gilt für diese Lösung:

$$k_2 = \frac{1}{t} l. \frac{A}{A - x_1}. \tag{2}$$

Der Wert von x_1, das ist also die in der Zeit t in der albumosehaltigen Lösung umgewandelte Menge Rohrzucker, ist von x verschieden, da die Geschwindigkeiten k_1 und k_2, mit welcher die Inversion in den beiden Lösungen vor sich geht, eine verschiedene sein wird.

Aus den Gleichungen (1) und (2) ergiebt sich:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{l.A - l.(A - x)}{l.A - l.(A - x_1)}.$$

Ist nun die bekannte Menge freier Salzsäure in der ersten Lösung (1) gleich B und die zu bestimmende, unbekannte Menge freier Salzsäure in der Lösung 2, welche das gleiche Volum wie Lösung 1 haben soll, gleich O, so ist, wenn wir die Inversionsgeschwindigkeiten den resp. Konzentrationen (Mengen in der Volumeinheit) proportional setzen:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{B}{O},$$

also:

$$O = \frac{k_2}{k_1} B.$$

Ist nun bekannt, wieviel Salzsäure ursprünglich in die Lösung (2) gegeben worden ist, so kennen wir, indem wir diese Menge um O vermindern, die Menge, welche von der zugesetzten Albumose gebunden worden ist.

Waren in der zweiten Lösung ursprünglich g Gramm Albumose und s Gramm Salzsäure vorhanden, so haben diese g Gramm Albumose $s - O$ Gramm Salzsäure neutralisiert.

Von 100 g Albumose werden also:

$$\frac{100}{g}(s - O)$$

Gramm Salzsäure gebunden. In Prozenten ihres Gewichts bindet die Albumose also:

$$z = \frac{100}{g}(s - O) \text{ Gramm Salzsäure.}$$

Setzen wir in diese Gleichung den eben gefundenen Wert von O ein, so ergiebt sich:

$$z = \frac{100}{g}\left(s - \frac{k_2}{k_1}B\right),$$

woraus sich 2 berechnen lässt.

Ein Zahlenbeispiel, Cohnheims Untersuchungen entnommen, kann diese Rechnung illustrieren:

In eine Flasche (Nr. 1) wurden 5 ccm einer 10 prozentigen Rohrzuckerlösung und 5 ccm Salzsäure gegeben, welche 0·05 g *HCl* enthielt.

In eine zweite Flasche (Nr. 2) gab man 5 ccm der nämlichen Zuckerlösung und 5 ccm einer Salzsäurelösung, welche 0·025 g *HCl* nebst 0·25 g Protalbumose enthielt.

Beide Flaschen wurden während 4 Stunden im Thermostaten auf 40° erwärmt; sodann wurden dieselben schnell in Eis gekühlt, wodurch die Reaktion sofort gehemmt wurde[1]). Darauf wurde die Drehung der Lösungen, welche zu Anfang des Versuchs ermittelt worden war, wiederum im Polaristrobometer bestimmt.

Nun war für Lösung Nr. 1: $A = 4{\cdot}422$; $x = 3{\cdot}15$.

Aus Gleichung (1) auf S. 20 berechnet sich mittels dieser Zahlen:

$$k_1 = 0{\cdot}541.$$

Für Lösung (2) wurde gefunden:

$$A = 4{\cdot}422; \quad x_1 = 1{\cdot}135;$$

nach Gleichung (2) auf S. 20 berechnet sich dementsprechend:

$$k_2 = 0{\cdot}158.$$

Also: $$O = \frac{k_2}{k_1}B = \frac{0{\cdot}158}{0{\cdot}541}\,0{\cdot}05 = 0{\cdot}0146.$$

$$s - O = s - \frac{k_2}{k_1}B = 0{\cdot}025 - 0{\cdot}0146 = 0{\cdot}0104.$$

$$z = \frac{100}{0{\cdot}25} \times 0{\cdot}0104 = 4{\cdot}16,$$

d. h. in dem hier beschriebenen Versuch hat die zugesetzte Albumose 4·16% ihres eigenen Gewichts an Salzsäure gebunden.

In derselben Weise wurde als Mittel gefunden, dass die Protalbumose bei 40° 4·32% ihres Gewichts an Salzsäure binden kann; die Deuteroalbumose bindet bei dieser Temperatur 5·48%, während das Antipepton selbst 15·87% seines Gewichts zu binden im stande ist[2]).

Bugarszky und Liebermann[3]) haben sich mit demselben Prob-

---

[1]) Zwar wird durch diese Kühlung die Reaktion nicht völlig zum Stillstand gebracht, aber infolge der starken Temperaturerniedrigung wird die Geschwindigkeit derselben doch so sehr reduziert, dass in den wenigen Minuten, welche bis zur Polarisation vergehen, die Umwandlung nicht merkbar fortschreiten kann.

[2]) Durch Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters mit Natron in Gegenwart verschiedener Eiweissstoffe könnte man in analoger Weise ermitteln, wieviel Natron von diesen Substanzen gebunden wird; es ist das ein Problem, welches von Bugarszky und Liebermann auf anderem Wege gelöst worden ist.

[3]) Pflügers Archiv für die ges. Physiologie 72, 51 (1898).

lem befasst, arbeiteten jedoch nach einer ganz anderen Methode, auf welche wir später zurückzukommen haben. Diese Autoren lassen sich über Cohnheims Versuche folgendermassen aus: „Die Resultate, welche Cohnheim mit Hilfe der von ihm verwendeten Zuckerinversionsmethode erhielt, und welche erwiesen haben, dass in wässeriger Salzsäurelösung die Geschwindigkeit der Inversion bei Gegenwart von Eiweissstoffen abnimmt, lassen allerdings die Deutung zu, dass Salzsäure von Eiweissstoffen gebunden wird, können aber, wenigstens teilweise, auch daher rühren, dass durch die Gegenwart der Eiweisskörper in der Lösung ein mechanisches Hindernis gegeben wird, wodurch die Beweglichkeit der Molekeln und damit die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt."

Mit dieser Bemerkung, welche, wie sich zeigen wird, nicht ganz zutreffend ist (Bugarszky und Liebermann kamen denn auch, wenngleich auf anderem Wege, zu demselben Resultate wie Cohnheim), betreten wir das Gebiet der

Störungen bei chemischen Reaktionen.

Im Anschluss an die soeben citierte Bemerkung fragen wir uns jetzt in erster Linie: Verlaufen chemische Reaktionen in einem gallertartigen Medium mit der nämlichen Geschwindigkeit wie in reinem Wasser, oder bildet ein solches Medium ein mechanisches Hindernis? Von Reformatsky[1]) ist diese Frage dahin entschieden worden, dass z. B. die Katalyse des Methylacetats, welche unter dem Einfluss verdünnter Säuren nach folgendem Schema stattfindet:

$$\underset{\text{(Methylacetat)}}{CH_3COOCH_3} + H_2O = \underset{\text{(Essigsäure)}}{CH_3COOH} + \underset{\text{(Methylalkohol)}}{CH_3OH}$$

in fester Agar-Agargallerte mit derselben Geschwindigkeit, wie in reinem Wasser verläuft.

Wie sich später zeigen wird, ist dieses Ergebnis in völliger Übereinstimmung mit der Thatsache, dass die Diffusion gelöster Stoffe in Agar-Agar mit derselben Geschwindigkeit vor sich geht, wie in wässerigen Lösungen unter übrigens gleichen Verhältnissen.

Es war somit a priori zu erwarten, dass bei Cohnheims Versuchen von einer Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge eines „mechanischen Hindernisses" nicht die Rede sein konnte.

Das Ergebnis, zu welchem Reformatskys Untersuchungen geführt haben, ist für die Physiologie von Wichtigkeit. Viele physiologische

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 34 (1891); vgl. auch Levi, Il nuovo Cimento [4] 12, 293 (1900).

Vorgänge verlaufen in einem Medium, welches nicht rein wässeriger Art ist, sondern welches Eiweiss oder eiweissartige Stoffe enthält. Offenbar werden dieselben, solange keine Umsetzungen mit den reagierenden Stoffen eintreten, keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausüben.

Die Störungen, welche sich im allgemeinen bei einer Reaktion geltend machen, können sehr verschiedenen Ursprungs sein.

So hat sich z. B. herausgestellt, dass bei Gasreaktionen (wie z. B. bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffs, vgl. S. 2) die Beschaffenheit (rauh, glatt) der Gefässwand einen grossen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt[1]). Wir befinden uns hier auf einem Gebiete, welches noch eingehender Forschung bedürftig ist.

Gleichfalls übt das Medium, in welchem eine Reaktion, die in einer Lösung verläuft, vor sich geht, einen bedeutenden Einfluss auf deren Geschwindigkeit aus. So hat Menschutkin[2]) nachgewiesen, dass die Geschwindigkeit, mit welcher die Reaktion:

$$\underset{\text{Triäthylamin}}{N(C_2H_5)_3} + \underset{\text{Jodäthyl}}{C_2H_5J} = \underset{\text{Tetraäthylammoniumjodid}}{N(C_2H_5)_4J}$$

bei 100° in den in nachstehender Tabelle angegebenen indifferenten Medien verläuft, eine sehr verschiedene ist. (In der Tabelle ist die Geschwindigkeit in Hexan gleich eins gesetzt worden.)

Name des Mediums	Geschwindigkeit
Hexan	1
Benzol	38·2
Brombenzol	150
Aceton	337·7
Benzylalkohol	742

Die Ursachen, welche hier massgebend sind, sind bis dahin noch nicht einwandfrei ermittelt worden.

Bei Gasreaktionen übt das Medium keinen Einfluss aus (Cohen): Zersetzt sich z. B. der Arsenwasserstoff in Gegenwart von Stickstoff oder Wasserstoff, so geht dieser Vorgang in beiden Fällen mit derselben Geschwindigkeit vor sich[3]).

---

[1]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Leipzig 1896. S. 33 ff.; E. Cohen, Zeitschr. f. physik. Chem. **20**, 303 (1896); Bodenstein, ibid. **29** 433, (1899).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **6**, 41 (1890).

[3]) Ibid. **25**, 483 (1898).

Dritter Vortrag.

Fermentwirkungen.

Wie Ihnen bekannt sein dürfte, lassen sich die Fermente in zwei Gruppen einteilen, die geformten Fermente, welche nur während der Zeit ihres Wachstums und ihrer Fortpflanzung wirksam sind, und die ungeformten oder löslichen Fermente, auf Kühnes Vorschlag jetzt Enzyme genannt, welche sich aus der Zelle, in welcher sie sich gebildet haben, extrahieren lassen, und welche im stande sind, auch ausserhalb der Zelle ihre eigentümlichen Wirkungen hervorzubringen.

Die katalytischen Fermentwirkungen sind erst in den letzten Jahren vom Standpunkte der chemischen Dynamik eingehender studiert worden; die Kenntnisse, welche wir zur Zeit hierüber besitzen, haben wir hauptsächlich den Studien von Tammann[1]), O'Sullivan und Tompson[2]), Croft Hill[3]) und Duclaux zu verdanken; letzterer giebt in seinem Traité de Microbiologie (1899) eine Übersicht des vorhandenen Materials. Die Inversion des Rohrzuckers wird nicht nur von verdünnten Säuren, sondern gleichfalls durch den Zusatz des Enzyms Invertin (Sucrase) katalysiert, und zwar beschleunigt, und nach O'Sullivan und Tompsons Versuchen urteilend, könnte man meinen, dass die Gesetze, welche die Inversion unter Einfluss dieses Enzyms beherrschen, beinahe die nämlichen wären, wie diejenigen bei der Inversion des Rohrzuckers durch verdünnte Säuren. Der Verlauf der Reaktion könnte dann durch die Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} l . \frac{A}{A - x}$$

dargestellt werden.

Es wird sich nun aber zeigen, dass dieses Ergebnis nicht von

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 25 (1889); **18**, 426 (1895). Zeitschr. f. physiol. Chem. **16**, 269 (1892).

[2]) Journ. of the Chemical Society **57**, 834 (1890.)

[3]) Ibid. **73**, 634 (1898). Siehe auch Emmerling, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **34**, 600 (1901). C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, Leipzig 1901. Reynolds Green, The soluble ferments and Fermentation, Cambridge 1899. In deutscher Übersetzung von M. Windisch, Berlin 1901.

allgemeiner Gültigkeit ist. Im Gegenteil, die Katalyse findet unter dem Einfluss des Invertins nach ganz anderen, mehr komplizierten Gesetzen statt als unter demjenigen verdünnter Säuren. Nur für den Fall, dass eine sehr grosse Menge Ferment vorhanden ist, und die Temperatur nicht zu hoch ist, kann während kurzer Zeit der Verlauf der Fermentreaktion derselbe sein, wie derjenige, welcher in Gegenwart verdünnter Säuren stattfindet. Es hat sich herausgestellt, dass O'Sullivan und Tompsons Resultat auf Zufälligkeiten bei der Versuchsanordnung zurückzuführen sind.

Welche ist nun aber die Ursache des Unterschiedes im Verlauf der Inversion unter dem Einfluss des Invertins, resp. demjenigen verdünnter Säuren? Wahrscheinlich liegt dieselbe darin, dass sich das Ferment ziemlich leicht verändert. Nicht nur in Lösung, sondern auch in trockenem Zustand erleidet dasselbe (bis dahin unbekannte) Umwandlungen, welche die Wirksamkeit herabsetzen.

Ausserdem hat sich herausgestellt, dass die Produkte, welche sich bei der von dem Ferment katalysierten Reaktion bilden, einen bedeutenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausüben können. Es sei hier indes darauf hingewiesen, dass man bis dahin noch nicht festgestellt hat, in wiefern die Reaktionsprodukte primär einen verzögernden Einfluss ausüben, oder ob derselbe einer sekundären Ursache zuzuschreiben ist, indem die Reaktionsprodukte die Wirksamkeit des Katalysators, d. h. also des Ferments, herabsetzen. Es eröffnet sich somit hier dem Physikochemiker ein interessantes biologisches Gebiet zur Forschung.

Wir wollen uns jetzt einem Falle zuwenden, welcher in einigen Richtungen näher untersucht worden ist[1]). Wie Ihnen bekannt sein dürfte, werden die Glukoside, wie Amygdalin, Salicin, Helicin, Phloridzin und Arbutin von Emulsin (Synaptase) hydrolysiert, d. h. diese Glukoside zerfallen unter Aufnahme von Wasser in einfachere Produkte. Beim Salicin verläuft die betreffende Reaktion nach folgendem Schema:

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Während bei der Inversion des Rohrzuckers der Katalysator (die Säure) unverändert bleibt, erleidet hier, wie Tammann nachgewiesen hat, der Katalysator, das Emulsin, in wässeriger Lösung eine Zersetzung; diese Umwandlung in vorläufig völlig unbekannte Zersetzungsprodukte, verläuft, wie der Versuch ergiebt, wie eine monomolekulare Reaktion. Die aktive Masse (vgl. S. 1) des Emulsins, geht also während des

[1]) Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 426 (1895).

hydrolytischen Prozesses des Salicins zurück, und infolgedessen wird auch die Reaktionsgeschwindigkeit des hydrolytischen Prozesses zurückgehen.

Ist nun im allgemeinen die zugesetzte Fermentmenge gross, und die Temperatur niedrig, so kann der Fall eintreten, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ferments so gering ist im Verhältnis zu der Geschwindigkeit, mit welcher es das Salicin umwandelt, dass die Änderung der aktiven Masse des Ferments scheinbar keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umsetzung des Salicins ausübt. Dieses ist nun der Fall gewesen bei O'Sullivan und Tompsons Versuchen, in welchen das Invertin eine derartige Zersetzung erlitt, und infolge dieser zufälligen Verhältnisse hatte es den Schein, als ob die von diesen Forschern studierte Reaktion wie eine monomolekulare verläuft. Überlegen wir nun weiter, dass bei der Inversion des Rohrzuckers durch verdünnte Säuren die Reaktionsprodukte (*d*-Glukose und *d*-Fruktose) keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Prozesses ausüben, während dieses bei den Fermentwirkungen häufig wohl der Fall ist, so wird es begreiflich, dass die Wasseraufnahme unter dem Einflusse von Fermenten einen völlig anderen Verlauf aufweist als diejenige unter dem Einflusse verdünnter Säuren.

Wie gross der verzögernde Einfluss der Reaktionsprodukte sein kann, zeigt folgender Versuch: Nachdem eine gewisse Menge Salicin durch Emulsin bei 26° hydrolysiert worden war, blieb die Reaktion stehen, nachdem 83% Salicin umgewandelt worden waren. Nachdem nun aber eines der Reaktionsprodukte, das Saligenin, durch Ausschütteln mit Äther entfernt worden war, kam die Reaktion wieder im Gang, und nach 24 Stunden war die ganze vorhandene Menge Salicin umgewandelt.

Man kann nun im allgemeinen in einem dergleichen Fall den verzögernden Einfluss der Reaktionsprodukte auch nachweisen, indem man zwei Versuche ansetzt, bei welchen, ceteris paribus, im ersten das Ferment mit dem umzuwandelnden Stoffe zusammengebracht wird, während im zweiten im voraus eine gewisse Menge der Reaktionsprodukte zugesetzt wird; dann zeigt sich, dass in letzterem Falle die Reaktion von Anfang an langsamer vor sich geht, als im erstbeschriebenen. Infolge des verzögernden Einflusses der Reaktionsprodukte zeigen die Fermentreaktionen eine Grenze: die Reaktion geht nicht vollständig zu Ende, sondern macht halt, obwohl noch eine gewisse Menge Stoff vorhanden ist, welche von dem Ferment umgewandelt werden kann.

Die Lage dieser Grenze hängt von der ursprünglich zugesetzten Menge des Ferments und von der Temperatur ab.

Dass bei der Wirkung von Fermenten, welche während der katalysierten Reaktion eine Zersetzung erleiden, eine Grenze bestehen muss, dass m. a. W., auch wenn eine grosse Menge des Ferments vorhanden ist, bei unbegrenzt langer Einwirkung eine gewisse Menge der Substanz, welche sich unter dem Einfluss der Fermente umwandelt, unzersetzt bleiben wird, kann man folgenderweise zeigen (Tammann).

Es sei A die ursprünglich vorhandene Menge des Ferments, B diejenige der Substanz, deren Umwandlung von dem Ferment katalysiert wird, x die Menge des Ferments, welche zur Zeit t unwirksam geworden ist, und y die Substanzmenge, welche zu dieser Zeit umgewandelt worden ist, so ist, da die Reaktionsgeschwindigkeit zu dieser Zeit t sowohl der Konzentration der sich umwandelnden Substanz wie derjenigen des Ferments proportional ist (Guldberg und Waage, siehe S. 1):

$$\frac{dy}{dt} = k(A - x)(B - y). \tag{1}$$

Hierin ist k die Geschwindigkeitskonstante des Fermentationsprozesses, d. h. es bezieht sich k auf die Geschwindigkeit, mit welcher z. B. das Salicin gespalten wird, denn $(A - x)$ und $(B - x)$ sind die Konzentrationen des Ferments und des reagierenden Stoffes zur Zeit t.

Nun haben wir schon oben darauf hingewiesen, dass die Zersetzung, welche das Ferment erleidet, wie eine monomolekulare Reaktion verläuft, also gilt für diesen Teil des Prozesses:

$$c = \frac{1}{t} l. \frac{A}{A - x}, \tag{2}$$

wo c die Geschwindigkeitskonstante des Zersetzungsprozesses ist, welchen das Ferment (z. B. Emulsin) für sich in wässeriger Lösung erleidet. Berechnen wir nun $(A - x)$ aus Gleichung (2) und setzen den gefundenen Wert in Gleichung (1) ein, indem wir überlegen, dass (2) sich auch folgendermassen schreiben lässt:

$$e^{ct} = \frac{A}{A - x},$$

$$A - x = \frac{A}{e^{ct}},$$

wo e die Grundzahl des Neperschen Logarithmensystems (2·7182 . . .) ist, so nimmt Gleichung (1) nachstehende Form an:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{kA}{e^{ct}}(B - y)$$

oder:

$$\frac{dy}{B - y} = \frac{kA}{e^{ct}} dt.$$

Durch Integration findet man:

$$l. \frac{B - y}{B} = -\frac{k}{c} A \left(1 - \frac{1}{e^{ct}}\right).$$

Mittels dieser Gleichung lässt sich nun bestimmen, eine wie grosse Menge Substanz (y) von dem Ferment in der Zeit t zersetzt wird, wenn die ursprünglich vorhandene Menge des Ferments (A) und des zersetzbaren Stoffes (B) bekannt sind, und man gleichfalls die Zerfallsgeschwindigkeit (c) des Ferments und diejenige (k), mit welcher die Substanz unter dem Einfluss desselben bei bestimmter Temperatur zerlegt wird, kennt.

Setzen wir in dieser Gleichung $t = \infty$, d. h. fragen wir, wieviel Substanz nach unendlich langer Zeit von dem Ferment zerlegt worden ist, so finden wir, da $\frac{1}{e^{ct}}$ in diesem Falle gleich 0 wird:

$$l.\frac{B-y}{B} = -\frac{k}{c}A, \qquad (a)$$

also:

$$e^{-\frac{k}{c}A} = \frac{B-y}{B}$$

oder:

$$\frac{1}{e^{\frac{k}{c}A}} = \frac{B-y}{B}$$

$$y = B - \frac{B}{e^{\frac{k}{c}A}},$$

d. h. in Worten: die Stoffmenge (y), welche selbst nach unendlich langer Zeit umgewandelt wird, ist niemals gleich der ursprünglich vorhandenen (B), sondern stets weniger, denn wir müssen B stets um einen gewissen Wert $\frac{B}{e^{\frac{k}{c}A}}$ vermindern. Es ergiebt sich somit, dass immer ein gewisser Teil der ursprünglichen Substanz unzersetzt bleibt, dass also eine Grenze besteht, welche niemals überschritten werden kann. Die Versuche Tammanns bestätigen diesen Schluss.

Höchst interessant sind die tiefgehenden Analogien, welche in der letzten Zeit von Bredig und Müller von Berneck[1]) zwischen den Enzymwirkungen und denjenigen einer Anzahl von kolloiden Metalllösungen („Solen“) aufgefunden worden sind, und welche den genannten Forschern Anlass gaben, diesen Körpern den Namen anorganische Fermente beizulegen.

Da diese Untersuchungen auch für den Weg, welchen man bei dynamischen Studien über die Fermentwirkungen fernerhin einzuschlagen hat, von grosser Bedeutung sind, möchte ich die erhaltenen Ergebnisse hier näher mit Ihnen betrachten.

Es war bereits seit langem bekannt, dass eine grosse Anzahl diastatischer Umsetzungen nicht bloss durch den Zusatz von Fermenten, sondern auch durch denjenigen fein verteilter Metalle (wie Platin, Iridium, Silber) beschleunigt werden. Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in Wasser und Sauerstoff wird sowohl durch Platin, Gold, Silber, Iridium und manche Metalloxyde, wie durch Fibrin sehr stark katalysiert. Schönbein[2]) fand ausserdem, dass alle organischen Fermente, wie z. B. Diastase, Emulsin, Myrosin, Hefe und viele wässerige

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 258 (1899); Bredig und Ikeda, ibid. **37**, 1 (1901); Zeitschr f. Elektrochemie **7**, 161 (1900). Bredig und Reinders, ibid. **37**, 323 (1901). Siehe auch G Bredig, Anorganische Fermente, Habilitationsschrift, Leipzig 1901, wo ausführlicher Litteraturnachweis zu finden ist.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (1) **89**, 32 u. 325 (1863).

Pflanzenextrakte die nämliche Wirkung ausüben. Hierauf Bezug nehmend sagt Schönbein: „Es scheint mir nun eine höchst bemerkenswerte Thatsache zu sein, dass alle die genannten fermentartig oder katalytisch wirkenden Substanzen auch die Fähigkeit besitzen, nach Art des Platins das Wasserstoffperoxyd zu zerlegen, ein Zusammengehen verschiedener Wirksamkeiten, welches der Vermutung Raum geben muss, dass sie auf der gleichen Ursache beruhen", und weiter, nachdem er auch eine tiefgehende Analogie zwischen der Wirkung des Platins und derjenigen der Fermente vermutet hat: „Die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen haben mich in meiner alten, schon zu wiederholten Malen ausgesprochenen Vermutung nur bestärken können, dass die durch das Platin bewerkstelligte Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds das Urbild aller Gärungen sei, und deshalb auch geneigt gemacht, die Deutung, welche ich jenem Vorgange gebe, im allgemeinen auf sämtliche katalytische Erscheinungen auszudehnen."

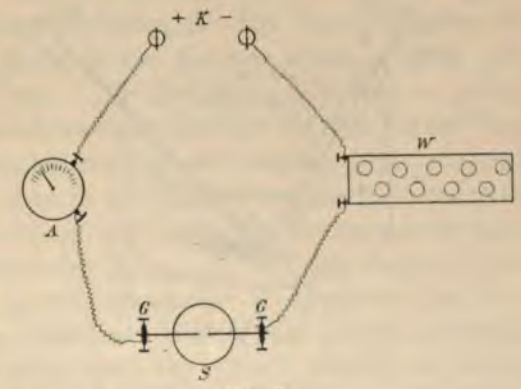


Fig. 7.

Durch Bredigs Untersuchungen über die elektrische Zerstäubung von Metallen ist es möglich geworden, sogenannte kolloidale Lösungen (Pseudolösungen, Sole) von Metallen von grosser Reinheit darzustellen, in welchen die Mengen des vorhandenen Metalls sich quantitativ bestimmen lässt.

Handelt es sich z. B. um die Darstellung der sogenannten Bredigschen Platinflüssigkeit, des Platinsols, so kann man folgende Versuchsanordnung benutzen.

An die Klemmen der elektrischen Leitung (z. B. 70 Volt) schaltet man hintereinander (Fig. 7) das Ampèremeter (*A*), einen Regulierwiderstand (*W*), der bei 70 Volt Klemmspannung 5—10 Amp. giebt (Lampenbatterie oder Flüssigkeitswiderstand), und zwei Elektroden *G*, welche aus je einem etwa 2 mm dicken und 6—8 cm langen Platindraht bestehen. Der eine Platindraht ist durch ein enges Glasrohr *r* (Fig. 8) gesteckt, damit man die Elektrode mit den Händen isoliert anfassen kann. Der Regulierwiderstand wird so lange verstellt, bis man bei

Kurzschluss und vorsichtigem Auseinanderziehen der Elektroden unter Wasser, wobei ein kleiner, etwa 1 mm langer Lichtbogen entsteht, ungefähr die gewünschte Stromstärke hat. Nunmehr schreitet man zur eigentlichen Darstellung des Sols: Eine aussen mit Eis gekühlte Glasschale S von ca. 50 – 100 ccm Inhalt wird mit sehr reinem, kohlensäurefreien destillierten Wasser[1]) gefüllt. Alsdann bringt man die mit den Händen gefassten Platinelektroden bei der obigen Schaltung in die in Fig. 8 dargestellte Lage, stellt zwischen ihren Spitzen, 1—2 cm unterhalb des Wasserspiegels, Kurzschluss her und entfernt die Spitzen alsdann langsam voneinander um etwa 1 bis 2 mm, wobei sich ein kleiner Lichtbogen herstellt. Solange dieser Lichtbogen ruhig zischt, sieht man nun das Platin in tiefbraunen Wolken aus der Kathode hervorschiessen und sich teils als Sol, teils als gröbere Teilchen in der umgebenden Flüssigkeit verbreiten. Der Bogen erlischt sehr leicht; man macht dann wieder Kurzschluss und wiederholt das Spiel von neuem unter zeitweiligem Umrühren, bis sich das Wasser in der Schale in eine tiefdunkle Flüssigkeit verwandelt hat. Zu starke Erwärmung ist zu vermeiden, auch darf der Versuch mit einer Wasserfüllung nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst das Platinsol leicht koaguliert. Man filtriert nun die gröberen Platinteile ab und erhält in dieser Weise eine Flüssigkeit, in welcher das Platin monatelang suspendiert bleibt.

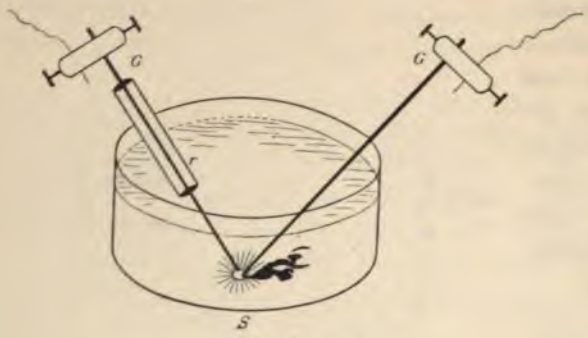


Fig. 8.

Ein derartiges Sol, welches also nichts anderes ist, als eine äusserst feine mechanische Suspension des betreffenden Metalles in Wasser, wirkt nun wie gewisse organische Fermente sehr stark katalysierend auf die Zersetzung des H_2O_2 in Wasser und Sauerstoff, welche Zersetzung also auch ohne diesen Zusatz, dann jedoch mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit vor sich geht (vgl. S. 15). Diese Geschwindigkeit ist nun von Bredig und Müller von Berneck unter sehr verschiedenen

[1]) Siehe die Fussnote auf S. 16.

Verhältnissen messend verfolgt worden. Sämtliche Messungen wurden im Thermostaten bei konstanter Temperatur ausgeführt; die Konzentration der Sole wurde auf gewichtsanalytischem Wege, diejenige der Wasserstoffsuperoxydlösungen durch Titrierung mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

Um Sie nicht mit überflüssigem Zahlenmaterial zu ermüden, teile ich hier nur die hauptsächlichsten Ergebnisse der Untersuchung mit und knüpfe daran einige Bemerkungen.

1. Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds verläuft monomolekular, also nach dem Schema: $H_2O_2 = H_2O + O$.

Äusserst geringe Spuren Platin katalysieren (beschleunigen) den Vorgang bereits sehr deutlich: 1 Grammatom Platin (194·8 g) auf 70 Millionen Liter verdünnt, wirkt noch deutlich katalytisch auf die mehr als millionfache Menge Wasserstoffperoxyd. Ein Kubikzentimeter der Lösung, welche noch eine nachweisbare Katalyse zeigte, enthielt demnach $^1/_{300000}$ Milligramm Platin. Die Thatsache, dass eine so geringe Stoffmenge einen deutlich nachweisbaren Einfluss auf den Verlauf einer Umwandlung ausüben kann, erinnert an die jüngsten Untersuchungen Gautiers[1]), welcher fand, dass in der Schilddrüse des gesunden Menschen etwa 0·17 Milligramm Arsen vorkommen. Das Vorhandensein dieser geringen Menge, welche etwa den $^1/_{400000000}$ Teil des totalen Körpergewichts beträgt, scheint für das allgemeine Wohlbefinden des Individuums notwendig zu sein. Gautiers Worte: „car pas de thyroïde sans arsenic et pas de santé sans thyroïde", erhalten im Lichte von Bredig und Müller von Bernecks Untersuchungen eine tiefere Bedeutung.

In dieses Gebiet fallen auch die hoch interessanten Untersuchungen Nägelis[2]) über oligodynamische Erscheinungen, welche erst nach seinem Tode von Schwendener veröffentlicht wurden.

Nägeli fand, dass minimale Spuren in Wasser gelöster Metalle (resp. Metallsalze) gewissen lebenden Zellen gegenüber eine deutliche Giftwirkung äussern.

Brachte er z. B. Spirogyrenzellen in Wasser, in welchem während

---

[1]) Compt. rend. **129**, 929 (1899). Vergl. auch Bulletin de l'Acad. d. Médecine Nr. 32 (1900). Siehe auch: B. Moore und C. O. Purinton, Über den Einfluss minimaler Mengen Nebennierenextrakts auf den arteriellen Blutdruck. Pflügers Archiv **81**, 483 (1900).

[2]) Neue Denkschriften der allgemeinen schweizerischen Gesellschaft für die gesamten Naturwissenschaften **33**, Abt. 1 (1893). Siehe auch H. de Varigny Revue Scientifique **30**, 2. Sept. 1893.

4 Tagen ein Kupferstab eingetaucht gewesen war, so besass dieses Wasser, worin sich nun 1 Teil Kupfer auf 1000 Millionen Teilen Wasser gelöst hatte, tödliche Eigenschaften für die Zellen.

In einer Sublimatlösung, welche pro Liter bloss noch den trillionsten Teil eines Mols $HgCl_2$ enthielt, starben die Zellen innerhalb 4 Minuten. Diese Versuche sind später von Cramer[1]), Dehérain und Demoussy[2]), sowie auch von Coupin[3]) wiederholt und bestätigt worden.

Ob diese Thatsachen, wie manche behaupten, auch für die Lehren der Homöopathie eine Stütze bilden, mag vorläufig dahingestellt bleiben[4]).

2. Durch Zusatz von Elektrolyten (Salzen, Säuren u. s. w.), selbst in sehr geringer Menge, wird die katalytische Wirkung des Platinsols häufig sehr geschwächt.

So fiel z. B. die Geschwindigkeitskonstante, welche in einem gewissen Falle ursprünglich 0·023 gewesen war, auf den Wert 0·015 herab, als der H_2O_2-Flüssigkeit $^1/_{2000}$-Mol Na_2HPO_4 pro Liter zugesetzt worden war. Als nach einigen Tagen der Versuch wiederholt wurde mit der nämlichen Platinflüssigkeit, welche unterdessen mit dem phosphorsauren Natrium in Berührung blieb, zeigte es sich, dass die Konstante ferner (auf 0·011) zurückgegangen war.

Dieses Unwirksamwerden des Katalysators erinnert an die Erscheinungen, von welchen bei den Fermenten bereits die Rede gewesen ist. Der Grund ist bei dem Platinsol darin zu suchen, dass das Platin in der kolloidalen Lösung durch Zusatz von Elekrolyten gefällt wird und sich infolgedessen nicht mehr an der betreffenden Reaktion beteiligen kann.

Da dieses „Aussalzen" des Platins auch durch geringe Spuren von Elektrolyten im vorhandenen Wasser des Sols herbeigeführt wird, so ist auf grosse Reinheit des zu diesen kolloidalen Lösungen zu verwendenden Wassers besonderer Wert zu legen.

3. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Katalyse des Wasserstoffperoxyds in Gegenwart des Sols stattfindet, steigt mit der Konzentration des Platins. Dennoch geben verschiedene, gleichkonzentrierte Platinflüssigkeiten nicht immer dasselbe Resultat. Wie bei den organischen Fermenten hängt die Wirksamkeit zusammen mit der Art der Darstellung, dem Alter, im allgemeinen mit der Vorgeschichte des betreffenden Präparats. Ist diese für zwei Flüssigkeiten die nämliche, so ist deren Wirkungsgrad es gleichfalls.

---

[1]) Ibid. [2]) Compt. rend. **132**, 523 (1901).

[3]) Ibid. **132**, 645 (1901).

[4]) v. d. Stempel, Geneeskundige Courant (Amsterdam); 14., 21. April und 5. Mai 1901.

4. In einem Punkte weicht das Verhalten der Bredigschen Platinflüssigkeit von demjenigen der organischen Fermente bedeutend ab: Während die letzteren bei ihrer Wirkung die auf S. 26 genannte Grenze aufweisen, d. h. während die Reaktionen, welche von den organischen Fermenten katalysiert werden, unvollständig sind, geht die Wasserstoffperoxydkatalyse unter dem Einflusse des Platinsols völlig bis ans Ende, verhält sich somit wie die Inversion des Rohrzuckers unter dem Einflusse verdünnter Säuren. Die Abnahme der Aktivität des kolloidalen Platins findet so langsam statt, verglichen bei der grossen Geschwindigkeit, mit welcher sich das Wasserstoffperoxyd zersetzt, dass die Platinwirkung scheinbar konstant bleibt.

5. Ganz besonderes Interesse beansprucht der Parallelismus, welcher zwischen der Empfindlichkeit des Platinsols und den organischen Fermenten gegen gewisse paralysierende Stoffe besteht.

Die Wirkung aller organischer Fermente, welche die Wasserstoffperoxydzersetzung katalysieren, wird durch manche Reagenzien gelähmt: auch bei dem Platinsol findet man diese „Vergiftungserscheinungen". Doch gerade so wie die organischen Fermente sich nach einer gewissen Zeit von der Vergiftung erholen können und dann aufs neue katalysierend wirken, so verhält sich auch das Platinsol ganz in derselben Weise.

Die Ursache dieses eigentümlichen Verhaltens ist noch nicht aufgeklärt worden. Die grösste Empfindlichkeit besitzen die organischen wie die anorganischen Fermente gegen Blausäure. Ein Mol *HCN* in 20 Millionen Liter (= 0·0014 mg *HCN* pro Liter) genügt, um die Geschwindigkeit der Katalyse auf die Hälfte herabzusetzen. Auch Schwefelwasserstoff ist sehr giftig, und sehr eigentümlich ist es wohl, dass gerade die Blut- und Atmungsgifte, die Blausäure und der Schwefelwasserstoff als Paralysatoren wirken.

Beim Goldsol werden dieselben Erscheinungen wie beim Platinsol beobachtet.

6. Die Reihenfolge, in welcher H_2O_2 und *HCN* zum Katalysator, d. h. also zu dem Metallsol gesetzt werden, ist wichtig für den erzielten Grad der Lähmung.

Wendet man Blut oder organische Fermente als Katalysatoren an, so zeigt sich auch in diesem Falle ein Einfluss der Reihenfolge der Zusätze.

Stets ist die Lähmung des Katalysators stärker, wenn man zu ihm zuerst die Blausäure und dann das H_2O_2 hinzusetzt, als wenn man in umgekehrter Reihenfolge verfährt.

Eine Erklärung dieser rätselhaften Erscheinungen steht noch aus.

Ich möchte nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass die mitgeteilten Ergebnisse mittels streng quantitativer Messmethoden, wie die neuere Chemie uns dieselben gegeben hat, erhalten worden sind. Es ist denn auch sehr zu bedauern, dass z. B. Jacobson[1]) bei seinen interessanten Studien über die Enzyme diese Methoden nicht zur Verwendung gebracht hat. In der Wiederholung dieser Versuche auf dem angegebenen Wege eröffnet sich hier ein interessantes physikalisch-chemisches Arbeitsgebiet für den Biologen.

Sehr gern möchte ich noch weitere Fragen aus der Lehre der Fermente mit Ihnen besprechen, ich beschränke mich indessen darauf, darauf hinzuweisen, dass beim Studium des bereits genannten vortrefflichen Duclauxschen Werkes eine Fülle von Fragen entsteht, deren Lösung unter Anwendung der beschriebenen Methoden möglich scheint.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **16**, 340 (1894).

Vierter Vortrag.

Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bis dahin haben wir uns nur mit dem Verlaufe der chemischen Reaktion bei konstanter Temperatur beschäftigt. Wir wollen jetzt die Frage beantworten: welchen Einfluss übt die Temperatur aus auf die Geschwindigkeit, mit welcher chemische Vorgänge sich abspielen?

Die Erfahrung des täglichen Lebens weist bereits darauf hin, dass Erhöhung der Temperatur eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat; man denke dabei z. B. an die schnell eintretende Zersetzung unserer Nahrungsmittel, an die schnell eintretende Verwesung von Leichen im Sommer oder in den Tropen u. s. w., sowie an die Anwendung des Eises, wo es gilt, die Geschwindigkeit derartiger Vorgänge herabzusetzen: Eispackung von Nahrungsmitteln, Benutzung von Eisbeuteln bei Entzündungen.

Gilt es den Einfluss, den die Temperatur auf irgend welchen Vorgang ausübt, zu studieren, so lässt man die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen im Thermostaten verlaufen und bestimmt die zu jeder Temperatur gehörige Geschwindigkeitskonstante.

Von van't Hoff ist eine einfache Beziehung hergeleitet worden, welche zwischen der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion und der absoluten Temperatur (d. i. die Temperatur von -273^0 als Nullpunkt gezählt), bei welcher sie verläuft, besteht.

Arrhenius hat festgestellt, dass diese Beziehung sich in vielen Fällen durch die folgende Formel darstellen lässt:

$$l.k = -\frac{A}{T} + \text{Konstans.}$$

Hierin ist k die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung bei der absoluten Temperatur T, und A ist eine Konstante.

Bestimmt man von irgend welcher Reaktion die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 bei zwei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2, so erhält man zwei Gleichungen:

$$l.k_1 = -\frac{A}{T_1} + \text{Konstans} \qquad (1)$$

und:

$$l.k_2 = -\frac{A}{T_2} + \text{Konstans}, \qquad (2)$$

aus welchen man die beiden unbekannten Werte A und Konstans berechnen kann. Sind diese Werte nun bekannt geworden, so lässt sich mittels einer Gleichung von der Form:

$$l.k_2 = -\frac{A}{T_2} + \text{Konstans}$$

die unbekannte Geschwindigkeitskonstante k_2 bei der Temperatur T_2 im voraus berechnen, da in dieser Gleichung A und Konstans nun bekannt sind.

Das nachstehende Beispiel, welches sich auf den Einfluss, den die Temperatur auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats durch Natron ausübt, bezieht, kann die Benutzung der Formeln erläutern.

Warder[1]) hatte z. B. diese Geschwindigkeit bei 7·2° auf 1·92, bei 34·0° auf 10·92 bestimmt. Es soll die Geschwindigkeit bei 30·4° berechnet werden.

Wir berechnen in erster Linie mittels der Gleichungen (1) und (2) den Wert von A und der Konstanten. Dann ergiebt sich für 7·2°, d. i. nach der absoluten Temperaturskala $7{\cdot}2 + 273 = 280{\cdot}2$:

$$l.1{\cdot}92 = -\frac{A}{280{\cdot}2} + \text{Konstans.} \qquad (1a)$$

In derselben Weise bei 34·0°, d. i. $34{\cdot}0 + 273 = 307°$ nach der absoluten Skala:

$$l.10{\cdot}92 = -\frac{A}{307} + \text{Konstans.} \qquad (2a)$$

Aus den Gleichungen (1a) und (2a) berechnen wir nun die beiden unbekannten Werte A und Konstans nach bekannten Methoden:

$$l.10{\cdot}92 - l.1{\cdot}92 = \frac{A}{280{\cdot}2} - \frac{A}{307}. \qquad (3)$$

Da wir zur Bequemlichkeit mit Briggschen Logarithmen arbeiten, so müssen wir zur Reduktion der natürlichen Logarithmen auf Briggsche das erste Glied der Gleichung (3) mit 2·3025 multiplizieren.

$$2{\cdot}3025\,(\log 10{\cdot}92 - \log 1{\cdot}92) = \frac{26{\cdot}8}{280{\cdot}2 \times 307} A,$$

$$2{\cdot}3025 \times 0{\cdot}75492 = \frac{26{\cdot}8}{86021} A,$$

$$A = 5579.$$

Setzen wir diesen Wert von A in Gleichung (2a) ein, so finden wir:

$$l.10{\cdot}92 = -\frac{5579}{307} + \text{Konstans},$$

$$\text{Konstans} = 18{\cdot}17 + 2{\cdot}392 = 20{\cdot}562.$$

Die Gleichung, welche für alle Temperaturen die Geschwindigkeit der von Warder studierten Reaktion darstellen kann, nimmt somit folgende Form an:

---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **14**, 1365 (1881).

$$l.k = -\frac{5579}{T} + 20{\cdot}562.$$

Für 30·4° ($T = 273 + 30{\cdot}4 = 303{\cdot}4$) findet man:

$$l.k = -\frac{5579}{303{\cdot}4} + 20{\cdot}562,$$

$$k = 8{\cdot}82,$$

während der direkte Versuch für k den Wert 8·88 ergab.

Die nachstehende Tabelle zeigt, wie gut sich obige Formel zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen eignet.

Temperatur	k (beobachtet)	k (berechnet)
3·6°	1·42	1·48
5·5	1·68	1·70
11·0	2·56	2·51
12·7	2·87	2·82
19·3	4·57	4·38
20·9	4·99	4·86
23·6	6·01	5·78
27·0	7·24	7·16
28·4	8·03	7·81
30·4	8·88	8·82
32·9	9·87	10·24
35·0	11·69	11·60
37·7	13·41	13·59

Es ist nun bei sehr vielen Reaktionen der Einfluss der Temperatur zwischen 0° und 200° untersucht worden. Dabei hat sich herausgestellt, dass durch eine Temperaturerhöhung von 10° die Reaktionsgeschwindigkeit etwa auf das Zwei- bis Dreifache ansteigt.

Handelt es sich also um die Feststellung der Geschwindigkeit, mit welcher eine Reaktion bei irgend welcher (konstanten) Temperatur vor sich geht, so ist wegen des enormen Einflusses, welchen Temperaturänderungen ausüben, auf das Konstanthalten der Temperatur grosser Wert zu legen, und es erklärt sich hieraus die Benutzung von Thermostaten, durch deren Verwendung grosse Temperaturänderungen ausgeschlossen werden (vgl. S. 6).

Viele Vorgänge verlaufen unter den Verhältnissen, wie sie im täglichen Leben vorkommen, d. h. also bei Temperaturen zwischen 0° und 25° sehr langsam, so langsam selbst, dass man die Umwandlung der Systeme, in welchen sie sich vollziehen, mit den gewöhnlichen analytischen Hilfsmitteln nicht nachweisen kann.

Infolgedessen hat man dann in solchen Fällen geglaubt, dass die betreffende Umwandlung garnicht stattfinden könne; dass aber thatsächlich

eine Reaktion stattfindet, deren Geschwindigkeit aber sehr gering ist, lässt sich nachweisen, indem man die Beobachtungszeit entsprechend verlängert. Die Mengen der umgewandelten Stoffe nehmen dann zu und fallen endlich innerhalb des Messbereichs unserer analytischen Reaktionen.

Unsere Phosphorstreichhölzer verbrennen thatsächlich, wenn wir dieselben in der Schachtel aufbewahren. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Verbrennungsvorgang verläuft, ist aber unter den gewöhnlichen Verhältnissen eine so geringe, dass wir selbst nach sehr langer Zeit keine Änderung beobachten können. Erhöhen wir die Temperatur, indem wir die Streichhölzer einer rauhen Fläche entlang streichen, so steigt die Verbrennungsgeschwindigkeit infolge der lokalen Temperaturerhöhung, und es tritt endlich die schnelle Oxydation ein. Die Wärme, welche sich bei diesem Prozesse entwickelt, erwärmt dann die angrenzenden Phosphorteilchen auf eine so hohe Temperatur, dass auch dort die Oxydationsgeschwindigkeit sehr gross wird: das Streichholz entzündet sich.

Gehen Vorgänge, welche man zu analytischen Zwecken benutzen will, bei gewöhnlicher Temperatur zu langsam vor sich, so erhöht man einfach die Temperatur. So würde z. B. die Inversion von 9·5 g Rohrzucker durch $^1/_{40}$-norm. Salzsäure, wie sie bei der Zuckerbestimmungsmethode nach Soxhlet benutzt wird, bei Zimmertemperatur viele Tage in Anspruch nehmen. Man erwärmt die Reaktionsmasse auf 100° und erzielt in dieser Weise die völlige Inversion bereits innerhalb einer halben Stunde. Umgekehrt kann man die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Natrium und Salzsäure, welche bei Zimmertemperatur enorm ist, durch Abkühlung auf — 80° dermassen herabsetzen, dass sich dieselbe messend verfolgen lässt. (Dorn und Völlmer[1]).)

Wie wir früher gesehen haben, können die Fermente viele chemische Reaktionen katalysieren. Welchen Einfluss übt nun die Temperatur bei derartigen Vorgängen aus?

Es besteht ein grosser Unterschied in dem Temperatureinfluss zwischen rein chemischen Reaktionen und denjenigen, in welchen Fermente eine Rolle spielen.

Während sich aus der Formel:

$$l.k = \text{Konstans} - \frac{A}{T}$$

ergiebt, dass bei einer Temperaturerhöhung, d. h. also beim Ansteigen

[1]) Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie, Neue Folge, **60**, 468 (1897). Siehe auch Pictet, Compt. rend. **115**, 814 (1892).

des Wertes von T, der Wert von $l.k$, also auch k stets grösser werden wird [1]), ist dieses bei Reaktionen, an welchen Fermente sich beteiligen, nicht der Fall. Wohl findet man dort ein Temperaturgebiet, in welchem bei einer Erhöhung der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt, indes ist diese Zunahme nicht eine unbegrenzte. Man erreicht eine Temperatur, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit einen Maximalwert zeigt, d. h. also dass bei weiterer Temperatursteigerung die betreffende Geschwindigkeit abnimmt. Wird die Temperatur weiter erhöht, so fällt die Geschwindigkeit endlich auf Null herab, d. h. die Reaktion findet nicht mehr statt [2]).

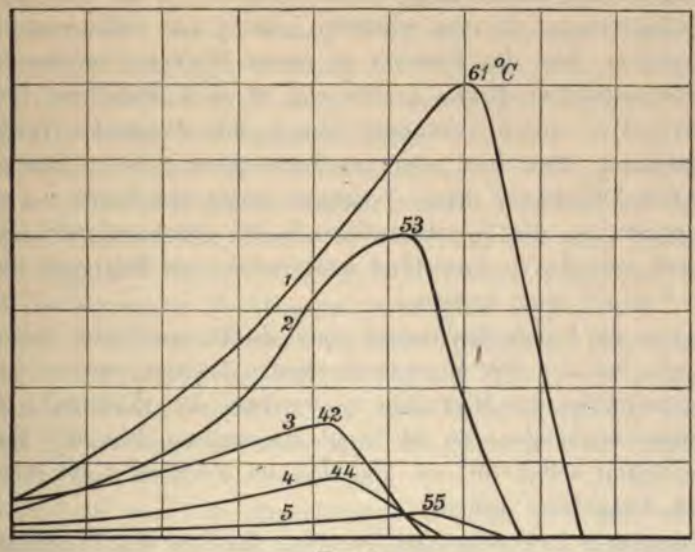


Fig. 9.

Die Fig. 9, in welcher die Abscissen Temperaturen, die Ordinaten Reaktionsgeschwindigkeiten angeben, stellt nach Beyerinck [3]) dieses Verhalten graphisch dar für den Fall der Wirkung der Indigoenzyme aus Indigofera leptostachya (Kurve 1), Polygonium tinctorium (Kurve 2), Phajus grandiflorus (Kurve 3), Saccharomyces sphaericus

[1]) Umgekehrt wird k bei Temperaturerniedrigung stets kleiner werden. Ist $T = 0$, d. h. erreichen wir den absoluten Nullpunkt ($= -273°$), so ist $l.k = -\infty$, also die Reaktionsgeschwindigkeit $k = 0$.

[2]) Die Temperatur, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit ihr Maximum erreicht, wird von den Biologen meistens das Temperaturoptimum des betreffenden Vorganges genannt, während man dann unter Temperaturmaximum diejenige Temperatur versteht, bei welcher die Reaktion nicht mehr stattfindet.

[3]) Verslagen der Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, 8, 572 (1900).

(Kurve 4) und Emulsin (Kurve 5) aus süssen Mandeln auf Indikan, welches dabei in Indoxyl und Glukose zerlegt wird. Im allgemeinen findet man einen dergleichen Verlauf der Kurven bei allen Fermenten wieder.

Die Temperatur der Maximalgeschwindigkeit ist nicht für jedes Ferment stets dieselbe, sondern hängt mit den Eigenschaften des Mediums, in welchem das Ferment seine Wirkung ausübt, zusammen.

Fragen wir nach dem Grunde des Eintretens einer maximalen Geschwindigkeit, so lautet die Antwort dahin, dass derselbe in der Zersetzung zu suchen ist, welcher das Ferment an sich bei Erhöhung der Temperatur unterliegt. In dem Falle des Emulsins haben wir darüber früher (vgl. S. 25) bereits gesprochen.

Erwärmt man z. B. eine wässerige Lösung von Salicin und Emulsin, so würde, falls das Ferment in seiner Wirkung konstant bliebe, die Reaktionsgeschwindigkeit gerade wie in dem Falle der Inversion des Rohrzuckers durch verdünnte Säuren mit steigender Temperatur stets zunehmen. Nun wird aber das Ferment zu gleicher Zeit zersetzt, und die Geschwindigkeit dieses Vorgangs nimmt gleichfalls bei steigender Temperatur zu. Das Ergebnis dieser beiden gleichzeitigen Reaktionen wird durch eine Kurve darstellbar sein, welche ein Maximum aufweist, wie der Versuch auch ergiebt.

Da nun die beiden Reaktionen, deren Zusammenwirken diese Kurve liefert, jede für sich ihre Eigentümlichkeiten besitzen, welche u. a. mit den Eigenschaften des Mediums, in welchem die Reaktion sich vollzieht, zusammenhängen, so ist leicht einzusehen, dass die Maximalgeschwindigkeit selbst für ein und dasselbe Ferment nicht immer bei derselben Temperatur auftritt.

Brauchbares Zahlenmaterial über den Einfluss der Temperatur auf Fermentreaktionen liegt nur spärlich vor[1]). Nach Tammanns[2]) Untersuchungen lässt sich die Geschwindigkeit, mit welcher sich Emulsin in wässeriger Lösung zersetzt, oberhalb 60° ziemlich gut durch die van't Hoff-Arrheniussche Formel darstellen. Berechnet man nach dieser Gleichung aus den beobachteten Geschwindigkeiten bei 60° ($k = 0{\cdot}80$) und 70° ($k = 5{\cdot}9$) die Geschwindigkeit bei 75°, so findet man $k = 14{\cdot}7$, während der direkte Versuch bei 75° $k = 15{\cdot}3$ ergab.

Diese Zahlen zeigen ausserdem, welch enormen Einfluss die Temperaturerhöhung auf diese Zersetzung ausübt, da die Geschwindigkeit derselben durch eine Temperaturerhöhung von 10° etwa auf das Siebenfache gestiegen ist.

[1]) Duclaux, Traité de Microbiologie T. **II**, 174 (1899).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 426 (1895).

Fortsetzung und Erweiterung der Tammannschen Versuche wäre sehr erwünscht zur Erzielung allgemeiner Gesichtspunkte über die Wirkungsart von verschiedenen Fermenten.

Die Fermentwirkung des Platins bei der Wasserstoffsuperoxydzersetzung folgt bei nicht zu hoher Temperatur denselben Gesetzen, wie die rein chemischen Reaktionen: der Temperatureinfluss lässt sich dort durch die van't Hoff-Arrheniussche Formel darstellen.

Diese Thatsache wird verständlich, wenn wir wissen, dass das Unwirksamwerden des kolloidalen Platins durch Erwärmen im Vergleich zu der grossen Geschwindigkeit der H_2O_2-Zersetzung so langsam vor sich geht, dass die aktive Masse des Platins während der Reaktion als konstant betrachtet werden kann. Wäre das kolloidale Platin so empfindlich gegen Temperaturerhöhung wie die Fermente, so würde man auch bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch dieses anorganische Ferment eine Maximalgeschwindigkeit finden.

Thatsächlich haben die Untersuchungen von Bredig und Müller von Berneck es bereits wahrscheinlich gemacht, dass man bei stärkerem Erwärmen des kolloidalen Platins in Berührung mit einer Wasserstoffperoxydlösung auch dort eine Temperatur finden würde, bei welcher sich ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt.

Da im Tier- und Pflanzenorganismus zahlreiche chemische Umwandlungen stattfinden, so liegt es auf der Hand, zu untersuchen, welchen Einfluss die Temperatur auf diese Prozesse und auf die damit in engem Zusammenhange stehende Entwickelung jener Organismen ausübt.

Es sind die sich hier abspielenden Vorgänge natürlicherweise viel komplizierterer Art als diejenigen, welche in vitro stattfinden, und infolgedessen wird das Auffinden der Gesetze, welche dieselben beherrschen, bedeutende Schwierigkeiten bei der Untersuchung mit sich bringen.

Betrachten wir in erster Linie die Untersuchungen, welche bezweckten, den Einfluss der Temperatur auf die Entwickelungsgeschwindigkeit der Pflanzen klarzulegen[1]).

Bei den sich auf den Pflanzenorganismus beziehenden Versuchen, bei welchen häufig die Zunahme der Länge gewisser Pflanzenteile in der Zeiteinheit als Mass für die Entwickelung gewählt wurde, stellte sich dann bald heraus, dass die Geschwindigkeit der Entwickelung als

[1]) Litteraturangabe findet sich u. a. bei A. B. Frank, Die Krankheiten der Pflanzen (Breslau 1895, Trewendt) S. 216.

Funktion der Temperatur graphisch dargestellt, eine Kurve liefert, welche derjenigen, welche wir bei den Fermentwirkungen kennen gelernt haben, analog ist, d. h. also dass die Entwickelungsgeschwindigkeit zunächst bei steigender Temperatur zunimmt, durch ein Maximum geht, um dann auf Null herabzufallen. Auch hier ändert sich die Temperatur der Maximalgeschwindigkeit, und zwar ist dieselbe für jede Pflanzengattung eine verschiedene.

Häufig findet man in der botanischen Litteratur eine untere Temperaturgrenze angegeben, bei welcher das Wachsen der Pflanzen plötzlich aufhören sollte. Ausserdem wird dann darauf hingewiesen, dass das Absterben erst bei einer um einige Grade tiefer liegenden Temperatur stattfindet.

Nach dem, was wir im allgemeinen über den Verlauf von Reaktionen bei niederen Temperaturen wissen, scheint mir kein Grund vorhanden, das Bestehen einer Temperaturgrenze, bei welcher das Wachsen plötzlich aufhört, anzunehmen. Vielmehr wird es sich auch hier um eine sehr geringe Geschwindigkeit des betreffenden Vorgangs handeln, welche erst durch Beobachtungen zu entsprechend weit auseinander liegenden Zeitpunkten gemessen werden könnte.

Das in der Litteratur vorhandene Zahlenmaterial über den Einfluss der Temperatur auf die Entwickelung der Pflanzen ist im allgemeinen nicht scharf definiert; die Temperaturen, bei welchen die Beobachtungen ausgeführt wurden, zeigen beträchtliche Schwankungen. Da nun schon ein flüchtiger Überblick zeigt, dass auch hier Temperaturänderungen grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit ausüben, besonders in dem Temperaturgebiet, welches für die normalen Verhältnisse, in welcher sich die Pflanzen in der Natur befinden, das meiste Interesse bietet, so lässt sich leicht einsehen, dass das in dieser Weise gewonnene Material mit grossen Fehlern behaftet ist und sich zu weiteren Betrachtungen nicht eignet.

In einigen Fällen lässt sich indes ein etwa gleich grosser Einfluss der Temperatur wie bei einfachen chemischen Reaktionen nachweisen.

Sehr sorgfältige Versuche sind von Clausen[1]) ausgeführt worden, welcher den Einfluss der Temperatur auf die Kohlensäureabgabe von Lupinenkeimlingen, Weizenkeimlingen und Syringablüten bestimmte; die Temperaturschwankungen bei diesen Versuchen waren im äussersten Falle nur 0·2°. Seine Versuchsergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst worden, in welcher die Zahlen in der zweiten, dritten

[1]) Landwirtschaftliche Jahrbücher **19**, 893 (1890), wo sich auch Litteraturangabe findet.

und vierten Kolumne die von den betreffenden Pflanzen (100 g) pro Stunde ausgeatmete Kohlensäuremenge in Milligrammen angeben.

Temperatur	Lupinenkeimlinge	Weizenkeimlinge	Syringablüten
0°	7·27	10·14	11·60
5	13·86	18·78	19·93
10	18·11	28·95	30·00
15	34·37	45·10	48·45
20	43·55	61·80	78·85
25	58·76	86·92	93·30
30	85·00	100·76	108·00
35	100·00	108·12	146·76
40	115·90	109·90	176·10
45	104·45	95·76	164·10
50	46·20	63·90	152·80
55	17·70	10·65	44·00

Wir sehen, dass von sämtlichen Untersuchungsobjekten schon bei 0° eine nicht unbeträchtliche Menge Kohlensäure abgegeben wird, ja es muss unterhalb 0° noch eine Atmung stattfinden, „und es kann wohl kaum ein Zweifel darüber herrschen, dass diese erst mit dem Gefrieren der Pflanzen erlischt".

Die Tabelle sagt aus, dass auch hier die Geschwindigkeit einen Maximalwert erreicht und dann ferner bei Temperaturerhöhung wieder abfällt.

Betrachten wir die Zunahme der Geschwindigkeit in dem Intervall 0—25°, so finden wir, dass die ausgeatmete Menge Kohlensäure in allen Fällen bei 10° Temperaturerhöhung etwa auf das 2·5-fache ansteigt. Es ist diese Zunahme also von derselben Grösse, wie bei einfachen chemischen Reaktionen. (Vergl. S. 36.)

Nach Oscar Hertwig[1]) eignen Froscheier sich viel besser zu Versuchen über den Einfluss der Temperatur auf die Entwickelungsgeschwindigkeit lebender Organismen als Pflanzen oder keimende Samen, wie dieselben vielfach von den Pflanzenphysiologen zu derartigen Untersuchungen benutzt worden sind.

Hertwig hat nun ausgedehnte Studien ausgeführt zur Feststellung des Einflusses der Temperatur auf die Entwickelungsgeschwindigkeit der Eier von Rana fusca und Rana esculenta.

Obwohl nun auch bei diesen Versuchen die Temperatur nicht völlig konstant gehalten wurde, so waren die Schwankungen derselben

---

[1]) Archiv für mikroskopische Anatomie und Entwickelungsgeschichte **51**, 319 (1898).

doch nicht sehr gross, so dass das von Hertwig erhaltene Zahlenmaterial sich wohl zur näheren quantitativen Betrachtung eignet.

In Fig. 10 ist die Entwickelungsgeschwindigkeit von Froscheiern als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt worden.

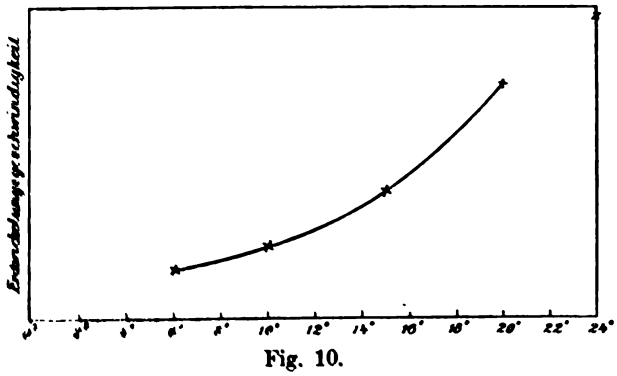


Fig. 10.

Hertwig mass die Zeiten, in welchen bei verschiedenen Temperaturen das nämliche Entwickelungsstadium erreicht wurde. Diese Zeiten sind der Entwickelungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional.

Auf den Ordinaten unserer Kurven sind die Zeiten (Tage), auf den Abscissen die Temperaturen angegeben. Die Untersuchung umfasst das Temperaturintervall $6 - 24°$.

Wie die Kurve in Fig. 10 entstanden ist, lässt sich den folgenden Tabellen entnehmen:

Stadium I der Entwickelung wurde erreicht:

		Entwickelungsgeschwindigkeit
Bei 6° in	4·75 Tagen	1
„ 10 „	3·16 „	1·2
„ 15 „	2 „	2·4
„ 20 „	1·2 „	3·9
„ 24 „	1 „	4·75

Setzen wir die Geschwindigkeit bei 6° gleich 1, so ist dieselbe bei 10° gleich $\frac{4{\cdot}75}{3{\cdot}16} \times 1 = 1{\cdot}2$; bei 15° gleich $\frac{4{\cdot}75}{2} \times 1 = 2{\cdot}4$ u. s. w. In dieser Weise sind die Zahlen in der dritten Kolumne entstanden.

Stadium II der Entwickelung wurde erreicht:

		Entwickelungsgeschwindigkeit
Bei 6° in	7 Tagen	1
„ 10 „	5 „	1·4
„ 15 „	3 „	2·3
„ 20 „	1·6 „	4·4
„ 24 „	1·25 „	5·6

Es lassen sich nun für die verschiedenen (7) untersuchten Stadien derartige Übersichten aufstellen, bei welchen jedesmal die Entwickelungs-

geschwindigkeit bei 6° gleich 1 gesetzt wird. In dieser Weise entsteht die folgende Tabelle:

Temperatur	I	II	III	IV	V	VI	VII	Mittel
6°	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0
10	1·2	1·4	1·4	1·5	1·6	1·6	1·8	1·5
15	2·4	2·3	2·25	2·4	2·8	3·0	3·5	2·6
20	3·9	4·4	4·5	4·6	5·3	5·5	6·0	(4·9)
24	4·95	5·6	6·0	6·0	7·0	7·0	7·5	(6·3)

Die Kurve in Fig. 10 ist nun mittels der Zahlen der letzten Kolumne konstruiert worden. Die Thatsache, dass die erhaltenen Werte der Horizontalreihen (besonders derjenigen unterhalb 20°) nicht sehr grosse Unterschiede aufweisen, welche teilweise auf Temperaturschwankungen zurückzuführen sind, macht die Berechnung einer Mittelzahl nicht zu illusorisch. Auch hier hat eine Temperaturerhöhung von 10° eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Geschwindigkeit zur Folge, m. a. W., es existiert auch hier ein Temperatureinfluss von der nämlichen Grössenordnung, wie bei einfachen chemischen Reaktionen.

Was Hertwig selbst von der Fortführung der Untersuchung in der angegebenen Richtung meint, zeigt sich wohl am deutlichsten aus seinen Worten: „Ich behalte mir vor, am Ei der Echinodermen, welches ich für derartige Untersuchungen am geeignetsten halte, die hier angeregten Fragen durch zweckmässige Experimente einer genaueren Prüfung zu unterziehen und dann auch zu versuchen, inwieweit das ganze Thema einer strengen mathematischen Behandlung zugänglich ist."

Von hervorragender Wichtigkeit ist die Beantwortung der Frage, welchen Einfluss die Temperatur auf die Wirkungsgeschwindigkeit von Giften (resp. Arzneimitteln) ausübt; die bedeutenden experimentellen Schwierigkeiten, welche sich hier der exakten Forschung in den Weg stellen, sind indessen noch keineswegs überwunden worden, während auch bis dahin die Anwendung jeglicher physikalisch-chemischer Prinzipien fehlt.

Die ersten Beobachtungen in dieser Richtung haben wir Alexander von Humboldt[1]) zu verdanken. Denn schon dieser Altmeister der Biologie fand, dass die Wärme die Wirkung reaktionsfähiger Stoffe, der „oxygenierten Kochsalzsäure", des Opiums und Alkohols, nicht minder der geschwefelten Alkalien erhöht. Die Versuche wurden damals an elementaren Organen, Herzen und motorischen Nerven angestellt.

[1]) Über die gereizte Muskel- und Nervenfaser **II**, 218 (1797).

Auch Kunde[1]), Hermann[2]) und Kronecker[3]) beschäftigten sich mit derselben Frage, und Cl. Bernard[4]) gab an, dass selbst die intensivsten Gifte bei abgekühlten Fröschen langsam wirken, aber um so schneller, je höher die Temperatur ist.

Auch die späteren Untersuchungen von Luchsinger[5]), Brunton[6]), Stokvis[7]) und Saint Hilaire[8]), welcher dieses Thema unter Richets Leitung bearbeitete, haben nur gezeigt, wie mühsam sich das gesteckte Ziel erreichen lässt.

Es ist deshalb so schwierig, den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit, mit welcher chemische Agenzien auf den tierischen Organismus wirken, messend zu verfolgen, weil beim Zustandekommen dieser Wirkung verschiedene Prozesse eine Rolle spielen.

Es ändert sich ja gleichfalls die Resorptionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, während auch die Reizbarkeit des Organismus und der Organe in hohem Masse von der Temperatur abhängig ist.

Der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Giftwirkung, welche durch die Messung zu unserer Kenntnis gelangt, ist somit die Superposition der Temperatureinflüsse auf verschiedene Vorgänge, welche sich nur äusserst schwer in ihre Summanden zerlegen lassen.

Während nun Richet[9]) der Meinung ist, dass die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit zwischen einem Organ, resp. Organelemente und irgend welchem Gifte bei verschiedenen Temperaturen ausschliesslich durch die Temperatur bedingt wird, hat Stokvis[10]) nachgewiesen, dass auch der Reizbarkeit des betreffenden Organs dabei eine wichtige Rolle zukommt.

Indem man nämlich bei niederer Temperatur die Menge des Giftes, der durch die Temperaturerniedrigung herabgesetzten Reizbarkeit des betreffenden Organs entsprechend, erhöht, lässt sich unter diesen Verhältnissen dieselbe Geschwindigkeit wie bei höherer Temperatur erzielen.

Wir werden später die bakterientötende Wirkung verschiedener

---

[1]) Verhandlungen der physik.-medizin. Gesellschaft in Würzburg 1857, 175; Virchows Archiv 18, 357 (1860).

[2]) Dubois-Reymonds Archiv für Anatomie und Physiologie 1867, 64.

[3]) Ibid. 1881. 357.

[4]) Leçons sur les anesthétiques et sur l'asphyxie, Paris 1875, 132.

[5]) Physiolog. Studien. Thermisch-toxikologische Untersuchungen. Leipzig 1882.

[6]) Handbuch der allgem. Therapie und Pharmakologie, Leipzig 1883, 48.

[7]) Feestbundel voor Donders, Amsterdam 1888, 465.

[8]) Thèse, Paris 1888.

[9]) Bulletin de la Société de Biologie, 18. April 1885. [10]) l. c.

Desinfektionsmittel näher erörtern, weisen jedoch bereits an dieser Stelle darauf hin, dass auch dort ein sehr grosser Temperatureinfluss auf die Wirkungsgeschwindigkeit festgestellt werden konnte. Besonders Heider[1]) hat die Frage mehr quantitativ studiert, nachdem schon Koch[2]), Nocht[3]), Henle[4]) und Pane[5]) Beobachtungen in dieser Richtung angestellt hatten.

So fand Heider z. B., dass Milzbrandporen, welche, nachdem man sie während 36 Tagen bei Zimmertemperatur der Wirkung einer 5prozentigen Karbolsäurelösung ausgesetzt hatte, noch nicht abgetötet waren, bereits nach drei Minuten entwickelungsunfähig wurden, als die Temperatur auf 75° erhöht wurde[6]).

Der Nutzen, welchen ein eingehendes Studium über den Einfluss der Temperatur auf die Wirkungsgeschwindigkeit verschiedener Stoffe, welche in der Pharmakotherapie zur Verwendung kommen, für die Praxis haben kann, ergiebt sich aufs deutlichste, wenn man überlegt, dass z. B. in dem fiebernden Organismus die darin stattfindenden Reaktionen mit grösserer Geschwindigkeit verlaufen als im normalen, dass also nur dann eine gleiche Geschwindigkeit zu erwarten ist[7]), wenn man, die Temperaturerhöhung in Betracht ziehend, die Konzentration des Arzneimittels, welches dem Organismus zugeführt wird, in entsprechender Weise herabsetzt.

Hier eröffnet sich somit für die Pharmakotherapie ein ausgedehntes Forschungsgebiet, in welches die oben erörterten physikalisch-chemischen Grundlagen den Weg zeigen können[8]).

---

[1]) Archiv für Hygiene **15**, 341 (1892).

[2]) Über Desinfektion, Mitteilungen aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, **I** (1881).

[3]) Zeitschr. f. Hygiene **7** (1889).

[4]) Archiv für Hygiene, **11**, 188 (1889).

[5]) Atti della R. Accademia medica di Roma (2) **5**, (1890).

[6]) Durch einen besonderen Versuch war nachgewiesen worden, dass eine Temperaturerhöhung auf 75° den Organismen nicht schadete, wenn dieselben sich in reinem Wasser befanden.

[7]) In welcher Weise der Wirkungseffekt mit dieser Geschwindigkeit zusammenhängt, ist eine Frage für sich, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann. Vgl. E. Juckuff, Versuche zur Auffindung eines Dosierungsgesetzes. Leipzig 1895.

[8]) Vgl. Stokvis, Atti dell' XI Congresso medico internazionale, Roma 1894. p. 354.

Fünfter Vortrag.

Das Gleichgewicht.

Wir haben bereits früher (S. 2) darauf hingewiesen, dass zwei Kategorien von Erscheinungen von dem Massenwirkungsgesetze beherrscht werden. Erstens die Reaktionsgeschwindigkeit, zweitens aber das Gleichgewicht, welches sich nach Ablauf der Reaktion einstellt.

Bei der Besprechung des sehr ausgedehnten Gebietes der Gleichgewichtserscheinungen wollen wir nun hauptsächlich diejenigen Erscheinungen näher betrachten, welche durch ihren direkten oder indirekten Zusammenhang mit physiologischen oder biologischen Problemen wohl an erster Stelle Ihr Interesse beanspruchen können. Es dürfte aber des besseren Verständnisses halber doch notwendig sein, die Behandlung einiger mehr rein physikalisch-chemischer Erscheinungen vorauszuschicken.

Bringt man eine Anzahl Stoffe, welche in Wechselwirkung treten können, miteinander in Berührung, so wird eine Reaktion stattfinden, welche nach einer gewissen Zeit (praktisch) zum Stillstand kommen wird: das System befindet sich im chemischen Gleichgewicht.

Mit welcher Geschwindigkeit dieser Gleichgewichtszustand erreicht wird, hängt mit der Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion (also mit der Temperatur, dem Medium, in welchem die Reaktion stattfindet) zusammen.

Vermischen wir z. B. bei einer gewissen Temperatur äquivalente Mengen Essigsäure und Äthylalkohol, so tritt eine Reaktion ein, welche nach der Gleichung:

$$\underset{\text{(Essigsäure)}}{CH_3COOH} + \underset{\text{(Äthylalkohol)}}{C_2H_5OH} = \underset{\text{(Äthylacetat)}}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{\text{(Wasser)}}{H_2O}$$

vor sich geht. Die Reaktion verläuft in der Richtung von links nach rechts.

Bringen wir aber das Äthylacetat und Wasser in äquivalenten Mengen zusammen, so bilden sich Äthylalkohol und Essigsäure, m. a. W., es verläuft dann die obige Reaktion von rechts nach links.

Weder in dem ersten, noch in dem letzten Falle verlaufen die Reaktionen vollständig: bevor die vorhandenen Mengen Essigsäure und Äthylalkohol, resp. Ester und Wasser sich vollständig umgesetzt haben, macht die Reaktion halt. Es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, welchen wir mit van't Hoff durch folgendes Symbol darstellen:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O. \quad (1)$$

Das System, welches sich zur linken Seite des $\rightleftarrows$ Zeichens befindet, wollen wir fortan das erste, dasjenige, welches sich auf der rechten Seite befindet, das zweite nennen.

Eine Reaktion wie die obige, welche sowohl von links nach rechts, wie in umgekehrtem Sinne verlaufen kann, nennen wir eine umkehrbare oder reversible Reaktion.

Wie sich übrigens aus der Gleichung (1) ergiebt, sind, nachdem das Gleichgewicht eingetreten ist, die vier Stoffe, welche miteinander reagieren, im Reaktionsgemisch vorhanden. Das Charakteristische eines derartigen Gleichgewichtszustandes liegt nun in der Thatsache, dass er stets der nämliche ist (wir setzen bei unseren Betrachtungen stets voraus, dass die äusseren Verhältnisse der reagierenden Systeme, wie Druck und Temperatur, konstant sind), von welcher Seite aus derselbe auch erreicht wird. M. a. W.: es ist einerlei, ob wir 1 Mol Essigsäure und 1 Mol Äthylalkohol oder 1 Mol Äthylacetat und 1 Mol Wasser zusammenbringen: der Gleichgewichtszustand, welchen wir erreichen, ist in beiden Fällen vollkommen der gleiche.

Der hier beschriebene Fall bildet nun bei der Reaktion zwischen verschiedenen Stoffen keineswegs eine Ausnahme.

Im Gegenteil, man kann den Satz aussprechen, dass alle Reaktionen prinzipiell umkehrbar sind.

Wir werden später sehen, dass das Gleichgewicht sich unter gewissen Verhältnissen nach einer bestimmten Seite verschieben kann, d. h. dass unter gewissen Verhältnissen das erste oder das zweite System dermassen in den Vordergrund treten kann, dass die Gegenwart des anderen Systems sich mit unseren analytischen Hilfsmitteln nicht mehr nachweisen lässt. Sodann macht die betreffende Reaktion nicht mehr den Eindruck einer Gleichgewichtsreaktion, sondern scheint sich vollständig nach einer Seite vollzogen zu haben.

Bringt man z. B. Schwefelsäure (H_2SO_4) mit Natron ($NaOH$) zusammen, so findet scheinbar eine vollständige Umsetzung zu schwefelsaurem Natrium (Na_2SO_4) und Wasser (H_2O) statt, und der umgekehrte Vorgang, in welchem schwefelsaures Natrium durch Wasser zu Natron und Schwefelsäure umgewandelt wird, scheint nicht einzutreten. Es

sind indes eine Anzahl von Gründen vorhanden, um anzunehmen, dass letztgenannter Vorgang thatsächlich stattfindet, und dass also nach Ablauf der Reaktion Schwefelsäure, Natron, schwefelsaures Natrium und Wasser im Reaktionsgemisch vorhanden sind. Nur sind die vorhandenen Mengen Schwefelsäure und Natron so gering, dass dieselben sich dem Nachweise mit den uns zu Gebote stehenden analytischen Mitteln entziehen. In dem Masse wie die Empfindlichkeit unserer analytischen Hilfsmittel wächst, steigt auch die Zahl bekannter Gleichgewichtsreaktionen.

Die Überlegung, dass die Umwandlung, welche durch die Gleichung (1) vorgestellt wird, zustandekommt, indem zwei Reaktionen gleichzeitig, aber in entgegengesetzter Richtung verlaufen, zeigt uns den Weg zur scharfen Definierung des Gleichgewichtszustandes.

Wir wollen dabei die Bildung des Äthylacetats aus Essigsäure und Äthylalkohol als Beispiel wählen.

Betrachten wir in erster Linie den Vorgang:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O, \qquad (2)$$

so lässt sich aussagen, dass nur dort die Umwandlung zwischen den Essigsäure- und den Alkoholmolekeln zustandekommen kann, wo diese Molekeln zusammentreffen.

Die Zahl der Zusammenstösse dieser Molekeln in der Zeiteinheit ist nun offenbar der Konzentration der Säure ($C_{\text{Säure}}$) und derjenigen des Alkohols ($C_{\text{Alk.}}$) proportional.

Die Geschwindigkeit (s_1), mit welcher die Reaktion, welche in Gleichung (2) dargestellt ist, vor sich geht, ist demnach:

$$s_1 = k_1 C_{\text{Säure}} \times C_{\text{Alk.}}, \qquad (3)$$

worin k_1 die Geschwindigkeit bedeutet, mit welcher die Reaktion stattfinden würde, falls beide reagierenden Stoffe die Einheit der Konzentration besässen.

Gleichzeitig mit der Reaktion (2) verläuft nun folgender entgegengesetzter Vorgang: $CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH.$ (4)

Ist die Konzentration des Esters C_{Ester}, diejenige des Wassers C_{Wasser}, so ist die Geschwindigkeit dieser Umwandlung (s_2);

$$s_2 = k_2 C_{\text{Ester}} \times C_{\text{Wasser}}, \qquad (5)$$

wo k_2 die Geschwindigkeit ist, mit welcher diese Reaktion (4) stattfinden würde, falls die beiden sich umwandelnden Stoffe die Einheit der Konzentration besässen.

Ist nun das Gleichgewicht eingetreten, so ist:

$$s_1 = s_2,$$

somit, nach (3) und (4):

$$k_1 C_{\text{Säure}} \times C_{\text{Alk.}} = k_2 C_{\text{Ester}} \times C_{\text{Wasser}}$$

oder:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{\text{Ester}} \times C_{\text{Wasser}}}{C_{\text{Säure}} \times C_{\text{Alk.}}}. \qquad (6)$$

Das Verhältnis $\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$ zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen nennt man die Gleichgewichtskonstante (K) der Reaktion.

Also: $$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{\text{Ester}} \times C_{\text{Wasser}}}{C_{\text{Säure}} \times C_{\text{Alk.}}}. \quad (7)$$

Aus dieser Gleichung ersehen wir, dass, wenn das Gleichgewicht sich eingestellt hat, ein bestimmtes Verhältnis (K) besteht zwischen dem Produkt der Konzentrationen der reagierenden Stoffe, Ester und Wasser, einerseits, Säure und Alkohol andererseits.

Bringt man molekulare Mengen der Säure und des Alkohols zusammen, so lehrt der Versuch, dass das Gleichgewicht eintritt, sobald $^2/_3$ von der Menge der vorhandenen Stoffe sich umgewandelt hat. Nennen wir C die ursprüngliche Konzentration der Säure (es ist dann die Konzentration des Alkohols gleichfalls gleich C), so ist also in diesem Falle:

$$K = \frac{^2/_3 C \times {}^2/_3 C}{^1/_3 C \times {}^1/_3 C} = 4. \quad (8)$$

Mittels dieses Wertes von K können wir nun voraussagen, in welchem Punkte das Gleichgewicht eintreten wird, wenn wir beliebige Mengen Säure und Alkohol zusammenbringen, denn stets wird in dem Gleichgewichtszustand zwischen den Konzentrationen der vorhandenen Stoffe die Beziehung bestehen müssen, welche durch Gleichung (8) zum Ausdruck gebracht wird.

Wir fragen z. B.: Wenn eine Molekel Essigsäure mit a-Molekeln Alkohol gemischt wird, wieviel Molekeln der Säure werden sich dann umgesetzt haben, wenn das Gleichgewicht eingetreten ist?

Setzen wir diese Anzahl gleich γ, so ist, da ursprünglich eine Molekel Essigsäure vorhanden war, im Gleichgewicht

die Konzentration	der Essigsäure	$C_{\text{Säure}}$	$= 1 - \gamma$,
„ „	des Alkohols	$C_{\text{Alk.}}$	$= a - \gamma$,
„ „	„ Esters	C_{Ester}	$= \gamma$,
„ „	„ Wassers	C_{Wasser}	$= \gamma$.

Dann ist nach Gleichung (8):

$$K = 4 = \frac{\gamma \times \gamma}{(1-\gamma)(a-\gamma)}.$$

Entwickelt man diese Gleichung und löst nach γ auf, so ergiebt sich:

$$\gamma = {}^2/_3(a + 1 - \sqrt{a^2 - a + 1}).$$

Berthelot und Péan de St. Gilles[1]) haben zur Prüfung dieser Gleichung auf deren Richtigkeit eine Molekel Essigsäure mit wechselnden Mengen (a-Molekeln) Alkohol vermischt und dann nach dem Eintreten des Gleichgewichts den Wert von γ experimentell bestimmt, während dieser Wert dann gleichfalls aus obiger Gleichung berechnet wurde.

[1]) Annales de chimie et de physique **65**, 385 (1862); **66**, 5 (1862); **68**, 225 (1863). Siehe auch van't Hoff, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **10**, 669 (1870).

Nachstehende Tabelle zeigt, wie gut die Rechnung mit dem Versuche übereinstimmt:

a	γ (beobachtet)	γ (berechnet)
0·05	0·05	0·049
0·08	0·078	0·078
0·18	0·171	0·171
0·98	0·226	0·232
1	0·665	0·667
8	0·966	0·945

Die Tabelle zeigt, dass, wenn wir z. B. eine Molekel Essigsäure mit 8 ($a = 8$) Molekeln Alkohol zusammenbringen, das Gleichgewicht eintreten wird, wenn 0·966 Molekeln der Säure, d. i. also 96·6%, sich in Äthylacetat umgewandelt haben.

Hierbei ist noch hervorzuheben, dass die Geschwindigkeit, mit welcher sich das Gleichgewicht einstellt, bei Erhöhung der Temperatur ansteigt: der Gleichgewichtszustand ist aber in diesem speziellen Falle nahezu unabhängig von der Temperatur, d. h. die Konzentrationen der Stoffe, welche sich nach dem Eintreten des Gleichgewichts im Reaktionsgemisch vorfinden, sind unabhängig von der Temperatur. Wir können also in dem soeben genannten Fall, wo eine Molekel Essigsäure mit 8 Molekeln Alkohol reagierte, durch Temperaturerhöhung nicht mehr als 96·6% der Säure zur Umwandlung zwingen [1]).

Bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol handelt es sich um ein Gleichgewicht in einem homogenen flüssigen System. Sämtliche vorhandenen Stoffe, Säure, Alkohol, Ester und Wasser sind homogen gemischt.

Wir wollen uns jetzt einem System zuwenden, welches gleichfalls homogen, aber nicht flüssig, sondern gasförmig ist.

Wird Jodwasserstoff (HJ) im geschlossenen Raum erhitzt, so zersetzt er sich in seine Komponenten, und zwar nach der Gleichung:

$$2HJ = H_2 + J_2. \qquad (1)$$

Einen derartigen Vorgang nennt man einen Dissociationsprozess. Man sagt, der Jodwasserstoff dissociiert in Wasserstoff und Jod. Derartige Erscheinungen wurden 1837 zuerst von Georges Aimé, 1857 sehr eingehend von Sainte Claire Deville studiert.

Halten wir die Temperatur konstant, so ändert sich der Druck nicht während dieses Vorganges. Unsere Gleichung besagt ja, dass

[1]) Der Grund, weshalb speziell die Temperatur keinen Einfluss auf den Gleichgewichtszustand ausübt, wird später näher erörtert werden.

2 Volume Jodwasserstoff 1 Volum Wasserstoff und 1 Volum Joddampf liefern; das Gesamtvolum bleibt somit während der Zersetzung ungeändert und deshalb auch der Druck.

Nun können Wasserstoff und Jod sich aber zu Jodwasserstoff verbinden, und zwar nach der Gleichung:

$$H_2 + J_2 = 2HJ. \tag{2}$$

Im Anschluss an das auf S. 48 Mitgeteilte lässt sich nun leicht einsehen, dass der gleichzeitige Verlauf der beiden Reaktionen (1) und (2) zu einem Gleichgewichtszustand führen wird, den wir durch die Gleichung: $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$ (3) vorstellen können.

Welche Beziehung wird nun im Gleichgewichtszustand zwischen den Konzentrationen der reagierenden Stoffe bestehen?

Die Geschwindigkeit (s_1), mit welcher der Vorgang:

$$2HJ = H_2 + J_2$$

verläuft, können wir nach Guldberg und Waage durch die Gleichung:

$$s_1 = k_1 C_{HJ} \times C_{HJ} \tag{4}$$

darstellen. Hierin bedeutet C_{HJ} die Konzentration des Jodwasserstoffs, während k_1 die Geschwindigkeit ist, mit welcher die Reaktion vor sich gehen würde, falls die Konzentration des Jodwasserstoffs gleich 1 wäre.

In derselben Weise lässt sich die Geschwindigkeit, mit welcher die Rückbildung des Jodwasserstoffs aus den Komponenten stattfindet, d. i. also die Geschwindigkeit der Reaktion: $H_2 + J_2 = 2HJ$

durch die Gleichung: $s_2 = k_2 C_{H_2} \times C_{J_2}$ (5)

vorstellen.

Hat sich das Gleichgewicht eingestellt, so ist:

$$s_1 = s_2,$$

also: $$k_1 C_{HJ} \times C_{HJ} = k_2 C_{H_2} \times C_{J_2}$$

oder: $$k_1 C_{HJ}^2 = k_2 C_{H_2} \times C_{J_2}.$$

$$\frac{k_2}{k_1} = K = \frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2} \times C_{J_2}} \tag{6}$$

oder in Worten: die Gleichgewichtskonstante (K), welche wir hier Dissociationskonstante nennen wollen, ist gleich dem Quadrat der Konzentration des unzersetzten Jodwasserstoffs, dividiert durch das Produkt der Konzentrationen des Wasserstoffs und des Joddampfes.

Gleichung (6) lässt sich in einer anderen Form schreiben, falls man beachtet, dass die Konzentration eines Gases (die Anzahl Mole pro Liter) dem Drucke des Gases proportional ist. Wir können ja, indem wir den Druck einer bestimmten Gewichtsmenge eines Gases z. B. verdoppeln, in das gleiche Volum die doppelte Anzahl Molekeln des Gases bringen.

Setzen wir den Druck des Jodwasserstoffs (d. i. den Partialdruck, den der unzersetzte Jodwasserstoff im Gasgemisch $HJ + H_2 + J_2$ ausübt) gleich p_{HJ}, die betreffenden Partialdrucke des Wasserstoffs und Joddampfes gleich p_{H_2}, resp. p_{J_2}, so nimmt Gleichung (6) folgende Form an:

$$K = \frac{p_{HJ}^2}{p_{H_2} \times p_{J_2}}, \tag{7}$$

d. h. in Worten: Wenn das Gleichgewicht sich eingestellt hat, ist das Quadrat des Partialdruckes des Jodwasserstoffs dividiert durch das Produkt der Partialdrucke des Wasserstoffs und Joddampfes eine Konstante. Mittels dieser Gleichung lässt sich nun sofort die Frage beantworten: Was wird geschehen, falls wir bei konstanter Temperatur den Druck, unter welchem das Gasgemisch $(HJ + H_2 + J_2)$ sich befindet, erhöhen? Wird die Dissociation des Jodwasserstoffs zunehmen, abnehmen oder unverändert bleiben?

Komprimieren wir das Gasgemisch auf den $n$ten Teil, d. h. machen wir das Volum desselben n-Male kleiner, so wird nach dem Boyle-schen Gesetz, welches besagt, dass bei konstanter Temperatur der Druck einer bestimmten Gewichtsmenge eines Gases dem Volum verkehrt proportional ist, der Druck auf das n-fache erhöht werden.

Also wird p_{HJ}^2 zu $n^2 . p_{HJ}^2$ und p_{H_2} zu np_{H_2} und p_{J_2} zu np_{J_2}, also die Gleichgewichtskonstante zu:

$$\frac{n^2 p_{HJ}^2}{np_{H_2} \times np_{J_2}} = \frac{p_{HJ}^2}{p_{H_2} \times p_{J_2}} = K,$$

d. h. der Gleichgewichtszustand ist unabhängig von dem Druck, welcher auf das sich im Gleichgewicht befindliche System ausgeübt wird.

Es ist dieses eine Folge der Thatsache, dass das Volum sich bei der Dissociation nicht ändert: es entsteht ja aus 2 Vol. HJ 1 Vol. H_2 und 1 Vol. J_2.

Besonders Bodenstein[1]) hat die Dissociation des Jodwasserstoffs ausführlich quantitativ untersucht und die Richtigkeit der Gleichung (7) nachgewiesen.

Interessant ist ebenfalls die Frage: Was wird geschehen, wenn wir dem Gasgemisch nach Erreichung des Gleichgewichts irgend welches indifferente Gas, z. B. Stickstoff, zusetzen, während wir das Volum des Gemisches unverändert lassen? Wird die Dissociation sich in diesem Falle ändern? Es lässt sich nun von vorn herein einsehen, dass die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 392 (1893); **13**, 56 (1894); **22**, 1 (1897). Siehe auch Lemoine, Etudes sur les Equilibres chimiques S. 72, Paris 1881. Extrait de l'Encyclopédie chimique dirigée par M. Frémy.

Dissociation sich nicht ändern wird. Das Daltonsche Gesetz sagt nämlich aus, dass, wenn wir in einen Raum verschiedene Gase bringen, der Partialdruck eines jeden Gases durch die Gegenwart des anderen nicht geändert wird.

Setzen wir also dem Gasgemische (ohne sein Volum zu ändern), aus Jodwasserstoff, Wasserstoff und Joddampf bestehend, eine beliebige Menge Stickstoff zu, so bleiben die Partialdrucke p_{HJ}, p_{H_2} und p_{J_2} unverändert, und da das Gleichgewicht von diesen Grössen abhängt (siehe Gleichung 7), wird auch dieses sich nicht ändern.

Ganz anders verhält sich aber die Sache, falls dem Gasgemisch (bei konstantem Volum) eine gewisse Menge von einem der Dissociationsprodukte (Wasserstoff oder Joddampf) zugesetzt wird. Bringen wir z. B. Wasserstoff in das Gemisch, so nimmt der Partialdruck p_{H_2} zu, und da K unverändert bleiben muss, wird p^2_{HJ} steigen. Dasselbe würde der Fall sein, wenn wir dem Gasgemisch eine beliebige Menge Joddampf zusetzen: dann nimmt p_{J_2} zu, und dementsprechend gleichfalls p^2_{HJ}. Wir können somit folgenden Schluss ziehen: Durch Zusatz der Dissociationsprodukte nimmt die Dissociation ab.

Sehr wichtig, auch für die Technik, ist der Dissociationsvorgang, welchen der kohlensaure Kalk ($CaCO_3$) beim sog. Brennen erleidet.

In diesem Falle liefert ein fester Stoff ($CaCO_3$) beim Dissociieren einen anderen festen Stoff, Kalk (CaO) und ein Gas, Kohlensäure (CO_2). Das bei diesem Vorgange, welcher nach der Gleichung:

$$\underset{\left(\begin{smallmatrix}\text{Kohlensaurer}\\ \text{Kalk}\end{smallmatrix}\right)}{CaCO_3} \rightleftarrows \underset{\text{(Kalk)}}{CaO} + \underset{\text{(Kohlensäure)}}{CO_2}$$

verläuft, entstehende System, ist ein heterogenes.

Die begleitenden Erscheinungen sind 1867 von Debray[1]), 1886 von Le Chatelier[2]) eingehend studiert worden[3]).

Soll hier das Massenwirkungsgesetz angewendet werden, so müssen wir erst feststellen, was wir unter der Konzentration der sich am Gleichgewichte beteiligenden Stoffe zu verstehen haben.

Die aktive Masse (Konzentration) der Kohlensäure können wir

---

[1]) Compt. rend. **64**, 603 (1867).

[2]) Ibid. **102**, 1243 (1886).

[3]) Die meisten Lehrbücher behandeln diesen Prozess als das klassische Beispiel eines Dissociationsvorganges. Obwohl nun die neueren Untersuchungen gezeigt haben, dass bei dieser Reaktion gewisse Komplikationen eintreten, wollen wir hier voraussetzen, dass der Vorgang sich thatsächlich nach obiger Gleichung abspielt.

ihrem Drucke proportional setzen, da wir ja bereits früher gesehen haben, dass die Konzentration eines Gases seinem Drucke proportional ist.

Schwieriger erscheint es, die aktive Masse der beiden festen Stoffe $CaCO_3$ und CaO zu definieren; folgende Betrachtung, deren Richtigkeit durch den Versuch bewiesen ist, führt indes zum Ziele.

Bringt man Wasser in einen geschlossenen Raum, so wird, wenn wir für eine genügende Flüssigkeit gesorgt haben, ein Teil derselben verdampfen, und bei jeder Temperatur wird der Wasserdampf, welcher sich über dem Wasser befindet, eine nur von der Temperatur bedingte Spannung (Maximalspannung bei der betreffenden Temperatur) ausüben.

Nehmen wir statt des Wassers Naphtalin, eine feste Substanz also, so sendet auch diese bei jeder Temperatur ihre Molekeln in Dampfform in den Raum, welcher sich oberhalb des festen Stoffes befindet: die Tension des Naphtalindampfes ist indes viel geringer, als diejenige des Wasserdampfes bei derselben Temperatur, und deshalb ist erstere auch der Messung schon etwas schwerer zugänglich.

Es liegt somit auf der Hand, anzunehmen, dass auch die festen Stoffe $CaCO_3$ und CaO, wenn wir dieselben in einen geschlossenen Raum bringen, ihren Dampf in diesen Raum aussenden, d. h. dass sich Calciumkarbonat-, resp. Calciumoxyddampf bildet, und dass diese Dämpfe bei jeder Temperatur eine bestimmte (Maximal-)Spannung besitzen, welche mit dem festen Stoffe im Gleichgewicht ist. Man nennt diesen Druck die Sublimationsspannung der betreffenden Stoffe.

Gerade so wie nun die Tension des Wasserdampfes in einem geschlossenen Raume unabhängig ist von der Menge des Wassers, sobald nämlich eine genügende Menge desselben zur Sättigung des Raumes vorhanden ist, so ist auch die Sublimationsspannung des Calciumkarbonats, resp. des Calciumoxyds unabhängig von der Menge der betreffenden festen Stoffe.

Wir dürfen also sagen, dass die aktive Masse eines festen Stoffes bei bestimmter Temperatur konstant ist, da dieselbe der Sublimationsspannung proportional ist, und letztere bei konstanter Temperatur einen konstanten Wert besitzt.

Ist nun im Gleichgewicht des kohlensauren Kalks:

p_{CaCO_3} die Sublimationsspannung des Karbonats,
p_{CaO} die Sublimationsspannung des Calciumoxyds,
p_{CO_2} die Tension der Kohlensäure,

so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$k_1 p_{CaCO_3} = k_2 p_{CaO} \times p_{CO_2}.$$

Da p_{CaCO_3} und p_{CaO} einen konstanten Wert haben, sind die Produkte $k_1 p_{CaCO_3}$ $(= k_3)$ und $k_2 p_{CaO}$ $(= k_4)$ gleichfalls Konstanten, also:

$$k_3 = k_4 p_{CO_2},$$

somit:

$$p_{CO_2} = \frac{k_3}{k_4} = K,$$

d. h.: Wenn Calciumkarbonat in Calciumoxyd und Kohlensäure dissociiert, so hat bei konstanter Temperatur, unabhängig von dem Verhältnisse, in welchen die festen Stoffe vorhanden sind, der Druck der Kohlensäure einen konstanten Wert.

Diese Spannung der Kohlensäure nennt man die Dissociationsspannung des kohlensauren Kalks bei der betreffenden Temperatur.

So wurde z. B. von Le Chatelier gefunden.

Temperatur	Dissociationsspannung des kohlensauren Kalks in mm Quecksilber	Temperatur	Dissociationsspannung des kohlensauren Kalks in mm Quecksilber
547°	27	745	289
610	46	810	678
625	56	812	763
740	255	865	1333

Aus der Tabelle ersehen wir, dass, wenn wir z. B. bei 625° eine beliebige Menge kohlensauren Kalks in einen geschlossenen Raum bringen, daraus so lange CaO und CO_2 entstehen wird, bis die Tension der Kohlensäure 56 mm geworden ist. Sodann ist das Gleichgewicht eingetreten, und ändert sich am System weiter nichts.

Erhöhen wir bei dieser Temperatur den Kohlensäuredruck, so werden die Kohlensäure und das vorhandene CaO sich unter Rückbildung von $CaCO_3$ umsetzen, und dieser Vorgang wird so lange stattfinden, bis der Kohlensäuredruck wieder auf 56 mm gesunken ist.

Erniedrigen wir die Spannung der Kohlensäure, indem wir dem Gemisch eine gewisse Menge dieses Gases entziehen, so wird unter Zersetzung einer neuen Quantität des Karbonats so lange Bildung von CaO und CO_2 stattfinden, bis die Dissociationsspannung von 56 mm wieder erreicht worden ist.

Sechster Vortrag.

Das Gleichgewicht. (Fortsetzung.)

Wir wollen jetzt einige Punkte aus der Lehre der Atmung näher betrachten im Lichte des Massenwirkungsgesetzes.

Wird Blut unter der Luftpumpe ausgepumpt, so entweichen drei Gase: Sauerstoff, Kohlensäure und Stickstoff. Inwiefern letzterem im Atmungsprozess eine Rolle zukommt, scheint noch nicht ganz sicher festgestellt zu sein.

Die Gegenwart des Sauerstoffs und der Kohlensäure dagegen hat eine physiologische Bedeutung.

Das arterielle Blut des Hundes, auf welches sich die meisten Analysen beziehen, enthält in 100 Vol. 19—25 Vol. Sauerstoff, reduziert auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck.

Diese grosse Menge Sauerstoff kann nicht einfach durch Absorption im Blute festgelegt sein, denn 100 Vol. Wasser absorbieren bei 0° aus einer reinen Sauerstoffatmosphäre von 760 mm Druck nur etwa 4·8 Vol. Sauerstoff; nach dem Henryschen Gesetze, welches besagt, dass die Menge eines Gases, welche von einem bestimmten Volum einer Flüssigkeit absorbiert werden kann, dem Drucke des Gases proportional ist, können also 100 Vol. Wasser aus der gewöhnlichen Atmosphäre, in welcher der Sauerstoff bloss einen Druck von $^1/_5$ Atm. besitzt, nur etwa 1 Vol. Sauerstoff aufnehmen.

Da nun ferner die Körpertemperatur 37° beträgt, und die Gasabsorption bei höherer Temperatur abnimmt, so könnte das Wasser des Blutes bei dieser Temperatur weniger als 1 Vol. Sauerstoff absorbieren. Ausserdem aber lösen die Gase sich in konzentrierten Lösungen schwieriger als in reinem Wasser; infolgedessen wird auch durch diese Ursache, da ja das Blut als eine ziemlich konzentrierte wässerige Lösung verschiedener Substanzen zu betrachten ist, die Zahl 1 noch entsprechend herabgesetzt werden.

Wenn wir nun finden, dass in 100 Vol. Blut 19—25 Vol. Sauerstoff absorbiert sind, so muss es noch einen anderen Vorgang geben, welcher dieses Resultat herbeiführt.

Wir wissen denn auch, dass das Hämoglobin, welches im Blute vorhanden ist, die Substanz ist, deren Gegenwart den hohen Sauerstoffgehalt des Blutes ermöglicht.

Bringt man Hämoglobin mit Sauerstoff in Berührung, so entsteht Oxyhämoglobin. Sowohl die chemische Zusammensetzung des Hämoglobins, wie diejenige des Oxyhämoglobins ist völlig unbekannt.

Auch in wässeriger Lösung kann das Hämoglobin Sauerstoff aufnehmen und liefert dann eine wässerige Lösung von Oxyhämoglobin.

Nachdem Donders[1]) im Jahre 1872 zuerst darauf hingewiesen hatte, dass die Sauerstoffaufnahme des Hämoglobins ein umkehrbarer Vorgang ist, und dass derselbe den damals bekannten Dissociationserscheinungen an die Seite gestellt werden konnte, ist dieser Prozess von vielen Physiologen eingehend studiert worden.

Die Umwandlung, welche hier stattfindet, lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$\text{Oxyhämoglobin} \rightleftarrows \text{Hämoglobin} + \text{Sauerstoff}.$$

Hüfner[2]) hat sich sehr eingehend mit der Lösung der Frage befasst, welche quantitativen Beziehungen bestehen zwischen dem Druck des Sauerstoffs, welcher sich über einer wässerigen Oxyhämoglobinlösung befindet, und der Zusammensetzung dieser Lösung.

Besonders dazu angestellte Versuche hatten ergeben, dass Blut und wässerige Lösungen, welche denselben Hämoglobingehalt besitzen wie dieses, Sauerstoff gegenüber das nämliche Verhalten zeigen; dieses Ergebnis berechtigte Hüfner also dazu, seine weiteren Versuche statt mit Blut mit wässerigen Hämoglobinlösungen anzustellen. In den meisten Lehrbüchern der Physiologie wird sehr nachdrücklich auf die Analogie hingewiesen, welche zwischen der Dissociation des Oxyhämoglobins im Blute, in Hämoglobin und Sauerstoff einerseits und dem Zerfall des kohlensauren Kalks in Kalk und Kohlensäure andererseits bestehen soll. Diese Analogie ist aber nur eine scheinbare, da es sich beim Oxyhämoglobin im Blute um einen komplizierteren Prozess handelt. Betrachten wir die Sachlage etwas näher, so sehen wir, dass die Dissociation des kohlensauren Kalks ein Vorgang in einem heterogenen System ist. Dissociiert das Oxyhämoglobin in wässeriger Lösung, so handelt es sich um zwei Gleichgewichte: erstens um das homogene Gleichgewicht zwischen Oxyhämoglobin (in Wasser gelöst), Hämoglobin (in Wasser gelöst) und

---

[1]) Pflügers Archiv **5**, 20 (1872).

[2]) Dubois-Reymonds Archiv, Physiol. Abt. 1 (1890). Zeitschr. f. physiol. Chem. **10**, 218 (1886); **12**, 568 (1888); **13**, 285 (1889).

Sauerstoff (in Wasser gelöst); zweitens aber um das heterogene Gleichgewicht, welches sich zwischen dem in Wasser gelösten Sauerstoff und dem gasförmigen Sauerstoff oberhalb des Wassers einstellt.

Die genannte Analogie würde nur dann bestehen, wenn es sich um die Dissociation des festen Oxyhämoglobins in festes Hämoglobin und Sauerstoff handelte, aber von dem Vorhandensein eines derartigen Gleichgewichts ist im Blute ja nicht die Rede.

Weiter unten werden wir einen zweiten Grund kennen lernen, der auf das Unstatthafte des Hervorhebens einer derartigen Analogie hinweist.

Hüfner bestimmte nun bei seinen Untersuchungen den Druck des Sauerstoffs, welcher mit Oxyhämoglobinlösungen von bekannter Zusammensetzung bei bestimmter Temperatur im Gleichgewicht war. Dazu wurde die betreffende Lösung bei konstanter Temperatur mit reinem Stickstoff geschüttelt. Infolge der Dissociationsspannung des Oxyhämoglobins tritt nun Sauerstoff aus, dessen Druck sich manometrisch feststellen lässt.

Dieser Messung liegt das Daltonsche Gesetz zu grunde, nach welchem ja die Gegenwart des Stickstoffs keinen Einfluss auf den Sauerstoffdruck ausübt.

Wir wollen jetzt die Versuche, welche Hüfner bei 35° angestellt hat, etwas näher erörtern, weil diese Temperatur der Körpertemperatur sehr nahe liegt, und die betreffenden Messungen daher vom physiologischen Standpunkt das meiste Interesse haben.

Ist in dem Gleichgewicht (in wässeriger Lösung):

$$\text{Oxyhämoglobin} \rightleftarrows \text{Hämoglobin} + \text{Sauerstoff}$$

die Konzentration des Oxyhämoglobins C_O, diejenige des Hämoglobins C_H, diejenige des Sauerstoffs C_S, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$k_1 C_O = k_2 C_H \times C_S. \qquad (1)$$

Hierin ist k_1 die Geschwindigkeit, mit welcher bei der Versuchstemperatur das Oxyhämoglobin in seine Komponenten zerfällt, k_2 diejenige, mit welcher es sich unter den nämlichen Verhältnissen aus seinen Komponenten bildet.

C_O ist die Konzentration des Oxyhämoglobins, wenn das Gleichgewicht sich eingestellt hat; C_H ist in derselben Weise die Konzentration des Hämoglobins unter diesen Verhältnissen. C_S ist nun nicht die Konzentration des Sauerstoffs, welcher infolge der Dissociation von dem Oxyhämoglobin frei geworden ist, sondern nur desjenigen Teiles des Gases, welcher unter den herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen noch in der Lösung vorhanden ist. Man beachte hierbei,

...stehende Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und Hämoglobin ...ung herrscht.

...ist C_S nach dem Henryschen Gesetz, welches wir sogleich ... lernen werden, dem Drucke des Sauerstoffs proportional; wir ... also $C_S = Fp$ schreiben, wo F ein Proportionalitätsfaktor und ... Sauerstoffdruck ist.

Dann wird unsere Gleichung (1):

$$k_1 C_O = k_2 C_H F p.$$

Da F eine Konstante ist, können wir $k_2 F = \text{konstant} = k_3$ nennen, also:

$$k_1 C_O = k_3 C_H p,$$

oder:

$$\frac{k_3}{k_1} = \frac{1}{K} = \frac{C_O}{C_H \times p}. \qquad (2)$$

Ist nun die Dissociationskonstante K bekannt, so kann man (vgl. S. 51) berechnen, wieviel Prozente des Oxyhämoglobins bei gegebenem Sauerstoffdrucke dissociiert sind.

Hüfner nimmt nun diese Gleichung (1) als Ausgangspunkt und stützt darauf seine weiteren Folgerungen. Hierbei ist indes zu beachten, dass der Gleichung (1) die Annahme zu grunde liegt, dass das Oxyhämoglobin aus einer Molekel Hämoglobin und einer Molekel Sauerstoff zusammengesetzt ist. Sollte dieses nicht der Fall sein, und davon wissen wir vor der Hand nichts mit Sicherheit zu sagen, so würde die Gleichung (1) (und ebenfalls Gleichung 2), sowie die daraus gezogenen Schlüsse, der veränderten Molekülzahl entsprechend, eine etwas andere Form annehmen.

Hierzu kommt noch die Thatsache, dass Hüfner in seinen Berechnungen die von Hämoglobinlösungen, welche bis zu 25 % feste Substanz enthalten, aufgenommene Menge Sauerstoff (bei 35°) derjenigen gleichsetzt, welche reines Wasser bei derselben Temperatur aufnehmen kann, während bekanntlich das Absorptionsvermögen von Flüssigkeiten bei Zunahme an gelöster Substanz abnimmt.

Das Ergebnis von Hüfners Versuchen war, dass bei der Dissociation des Oxyhämoglobins der Sauerstoffdruck ceteris paribus von der zersetzten Menge Oxyhämoglobin abhängt. Stellt man sich nun, wie die meisten Lehrbücher der Physiologie es wohl thun, auf den Standpunkt, dass dieses Ergebnis richtig ist, so liegt gewiss kein Grund vor (wie Hüfner auch selbst betont), in diesem Dissociationsprozess ein Analogon der Zersetzung des kohlensauren Kalks zu erblicken: findet man doch ceteris paribus bei der Dissociation des Calciumkarbonats bei

konstanter Temperatur einen bestimmten Kohlensäuredruck, unabhängig von der Menge der zersetzten Substanz.

Auch die Umwandlung, welche das Hämoglobin mit Kohlenoxyd erleidet, ist von Hüfner eingehend studiert worden[1]); auch hier findet er unter der Annahme, dass die Reaktion zwischen je einer Molekel der beiden Stoffe verläuft, dass der Dissociationsdruck einen Wert erhält, der von der Konzentration des unzersetzten Kohlenoxydhämoglobins abhängt; auch dieser Vorgang kann somit nicht als ein Analogon der Dissociation des kohlensauren Kalks betrachtet werden.

Wenn Bunge[2]) in seinem Lehrbuche der physiologischen Chemie fragt: „Wie kann das Oxyhämoglobin durch das blosse Vakuum zerlegt werden?“ und darauf antwortet: „Thatsächlich ist es gar nicht das Vakuum, welches das Oxyhämoglobin zerlegt, sondern die Wärme. Bei sehr niedriger Temperatur — unter 0° — kann man eine Oxyhämoglobinlösung im Vakuum zur Trockne verdunsten lassen, ohne dass die ausgeschiedenen Oxyhämoglobinkrystalle zersetzt werden,“ so kann diese Deutung des Vorgangs nicht richtig sein.

Wohl wird die betreffende Zersetzung, Sauerstoffabgabe, sehr langsam und in geringerem Masse stattfinden, da die Temperatur niedrig und somit die Reaktionsgeschwindigkeit und die Dissociationsspannung gering ist, aber da das Oxyhämoglobin bei jeder Temperatur, sei dieselbe auch noch so tief, einen gewissen Dissociationsdruck besitzt (welcher erst beim absoluten Nullpunkt, d. i. also bei $-273°$, ganz verschwindet) und der äussere Sauerstoffdruck in vacuo Null ist, wird die Zersetzung stets fortschreiten. Möglich ist es immerhin, dass dieselbe sich praktisch der Beobachtung entzieht, wenn der Versuch nicht sehr lange fortgesetzt wird.

Die Löslichkeit.

Eine sehr wichtige Gruppe von Gleichgewichten bilden die Löslichkeitserscheinungen. Da wir drei verschiedene Aggregatzustände kennen, so giebt es auch drei verschiedene Arten von Lösungen, nämlich gasförmige, flüssige und feste.

Demnach sind zu unterscheiden:

1. Lösungen von Gasen in Gasen (gasförmig).
2. Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten (flüssig).

[1]) Dubois-Reymonds Archiv, Physiol. Abt. 1895, 213. Ausführliche Litteraturangaben findet man bei W. Sachs; Die Kohlenoxydvergiftung. Braunschweig 1900.

[2]) Lehrb. d. physiol. Chem. Leipzig 1898. S. 260. Vgl. auch Landois, Lehrb. d. Physiologie des Menschen, S. 70. 10. Aufl. Berlin und Wien 1900.

3. Lösungen von Gasen in festen Stoffen (fest).
4. Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten (flüssig).
5. Lösungen von festen Stoffen in Flüssigkeiten (flüssig).
6. Lösungen von festen Stoffen in festen Stoffen (fest).

Von diesen Arten sind die unter 2. und 5. genannten für unseren Zweck die wichtigsten; indes wollen wir auch die Gruppe 6., wenn auch in aller Kürze, näher betrachten.

Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten.

Schüttelt man bei konstanter Temperatur und konstantem Druck eine Flüssigkeit (z. B. Wasser) mit einem Gase (z. B. Kohlensäure), welches sich darin löst, so wird nach einer gewissen Zeit nicht mehr Gas von der Flüssigkeit aufgenommen werden: es ist Gleichgewicht eingetreten. Dieses Gleichgewicht wird nun durch das Henrysche Gesetz beherrscht.

Dieses Gesetz lässt sich folgendermassen aussprechen: Die von einer gegebenen Menge Flüssigkeit bei konstanter Temperatur aufgelöste Gewichtsmenge eines Gases ist dem Drucke des Gases proportional, oder auch: eine gegebene Menge Flüssigkeit löst bei konstanter Temperatur stets dasselbe Volum eines bestimmten Gases, unabhängig von dem Druck des Gases.

Wenn also eine gewisse Menge Wasser bei einer bestimmten Temperatur 1 g Kohlensäure von 1 Atm. auflöst, so wird dieselbe Menge Wasser 2 g Kohlensäure von 2 Atm. lösen; diese 2 g Kohlensäure haben ja bei 2 Atm. dasselbe Volum wie 1 g bei 1 Atm.

Handelt es sich um die Löslichkeit eines Gemisches von verschiedenen Gasen in einer Flüssigkeit, so gilt das Daltonsche Gesetz, welches besagt, dass, wenn ein Gemisch von Gasen sich in einer Flüssigkeit löst, jeder Komponent seinem eigenen Partialdruck proportional in Lösung tritt. Dieses Gesetz lässt sich auch in folgender Form aussprechen: Wenn ein Gemisch von Gasen sich in einer Flüssigkeit löst, so löst jedes Gas sich auf, als ob die anderen Gase nicht zugegen wären.

Man beachte indessen, dass das Henrysche und Daltonsche Gesetz nur dann strenge Gültigkeit besitzen, wenn die betreffenden Gase wenig löslich sind, und ihr Druck einige Atmosphären nicht übersteigt.

Der Absorptionskoëffizient eines Gases in einer Flüssigkeit ist nach Bunsen das Volum dieses Gases, umgerechnet auf 0^0 und

760 mm Quecksilberdruck, welches von 1 ccm dieser Flüssigkeit absorbiert werden würde, falls der Druck des Gases 760 mm betrüge.

Hat man z. B. gefunden, dass V Volume einer Flüssigkeit ein Volum v eines Gases bei der Temperatur $t°$ und dem Drucke p absorbiert haben, so reduziert Bunsen das gemessene Gasvolum v zunächst auf 0° und 760 mm.

Nun ist das Volum v, gemessen bei der Temperatur $t°$ und dem Drucke p mm bei 0° und dem Drucke p mm gleich $\frac{v}{1+\alpha t}$, wenn α den Ausdehnungskoëffizienten der Gase $= \frac{1}{273}$ vorstellt.

Das Volum $\frac{v}{1+\alpha t}$, gemessen bei p mm, nimmt bei 760 mm das Volum:

$$\frac{p}{760} \cdot \frac{v}{1+\alpha t} \text{ ein.}$$

Dieses Volum wurde nun von dem Flüssigkeitsvolum V bei p mm Druck absorbiert; bei einem Drucke von 760 mm wird also nach dem Henryschen Gesetze ein Volum, welches $\frac{760}{p}$ mal so gross ist, absorbiert, d. i. also:

$$\frac{760}{p} \times \frac{p}{760} \times \frac{v}{1+\alpha t} = \frac{v}{1+\alpha t}.$$

1 ccm der Flüssigkeit absorbiert somit:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{v}{1+\alpha t} = \frac{v}{V(1+\alpha t)} \text{ ccm des Gases.}$$

Diesen Wert stellt nun der Bunsensche Absorptionskoëffizient β vor.

Also:
$$\beta_{\text{Bunsen}} = \frac{v}{V(1+\alpha t)}. \qquad (1)$$

In neuerer Zeit benutzt man auf Ostwalds Vorschlag vielfach eine andere Grösse, welche man die Löslichkeit eines Gases nennt. Die Löslichkeit bei $t°$ ist nun das Gasvolum, welches bei dieser Temperatur von der Volumeinheit (1 ccm) der betreffenden Flüssigkeit aufgenommen wird.

Wird z. B. bei $t°$ ein Volum von v ccm des Gases von V ccm der Flüssigkeit absorbiert, so ist die Löslichkeit bei dieser Temperatur:

$$\lambda_{\text{Ostwald}} = \frac{v}{V}. \qquad (2)$$

Die Gleichungen (1) und (2) ergeben:

$$\lambda_{\text{Ostwald}} : \beta_{\text{Bunsen}} = \frac{v}{V} : \frac{v}{V} \cdot \frac{1}{(1+\alpha t)} = 1 : \frac{1}{(1+\alpha t)}$$

$$\lambda_{\text{Ostwald}} = \beta_{\text{Bunsen}} (1+\alpha t).$$

Soll die Löslichkeit eines Gases, z. B. diejenige der Kohlensäure bestimmt werden, so handelt es sich also um die experimentelle Ermittelung der Werte von v und V in Gleichung (2).

Dabei ist zu beachten, dass die Löslichkeit von Gasen eine

Temperaturfunktion ist; bei steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab.

Der Apparat, welcher gegenwärtig vielfach zu derartigen Bestimmungen benutzt wird, ist von Ostwald einem Apparate von Heidenhain und Meyer nachgebildet worden (siehe Fig. 11).

Das kalibrierte Rohr *A* ist mittels eines Kautschukschlauches mit dem Rohre *B* verbunden. Das Rohr *A* trägt am oberen Ende den Dreiweghahn *a*. Mittels dieses Hahnes lässt dasselbe sich entweder mit einem Gasometer oder mit einer beweglichen, biegsamen Bleikapillare in Verbindung bringen, welche zu dem Glascylinder *C* führt, der am oberen Ende den Dreiweghahn *b*, unten aber den einfachen Hahn *c* trägt.

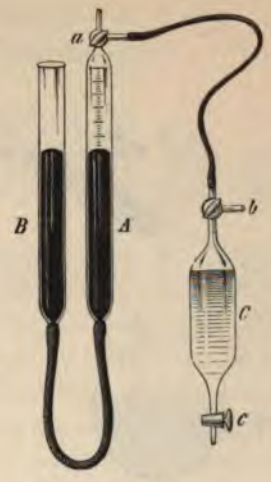


Fig. 11.

C wird mit der vollständig luftfreien Flüssigkeit angefüllt.

Soll eine Löslichkeitsbestimmung (z. B. in Wasser) ausgeführt werden, so werden *A* und *B* mit Quecksilber angefüllt; durch entsprechende Drehung der Hähne *a* und *b* lässt sich nun die Luft aus der Kapillare austreiben. Sodann wird *a* geöffnet, und zwar derartig, dass *C* geschlossen ist, und *b* in der Weise, dass das Rohr *A* mit dem Gasometer in Verbindung gebracht wird. Ist nun das Gas in das Rohr *A* übergeführt worden (in *A* bringt man zuvor zweckmässig einen Tropfen Wasser, damit das Gas sich mit Wasserdampf sättigen kann), so wird *a* geschlossen, und man notiert jetzt das Volum des Gases, sowie die Temperatur und den Stand des Barometers. Hierauf wird *A* mit dem Absorptionsgefäss *C* in Verbindung gebracht; indem man *B* hebt und die Hähne *a* und *b* öffnet, lässt man das Gas nach *C* treten, während ein entsprechendes Volum Wasser aus *C* läuft, welches in einer gewogenen Flasche gesammelt und gewogen wird. Sodann wird das Gas, welches sich jetzt in *C* befindet, mit dem dort vorhandenen Wasser so lange bei konstanter Temperatur geschüttelt, bis das Volum in *A* sich nicht mehr ändert; dann ist die Absorption beendet.

Jetzt notiert man wiederum das Volum des Gases im Rohre *A*, sowie die Temperatur und den Stand des Barometers und besitzt nun die nötigen Daten zur Berechnung der gesuchten Löslichkeit.

Setzen wir den Fall, dass Temperatur und Barometer während des Versuchs konstant geblieben sind, sowie dass A und C sich stets auf derselben Temperatur befinden, so ist die Rechnung folgendermassen zu führen:

Es sei V das Volum des Absorptionsgefässes C und V_0 das Volum des ausgeflossenen Wassers, v_1 das Volum des Gases im Messrohre A vor dem Versuch, v_2 das Volum des Gases daselbst nach dem Versuch.

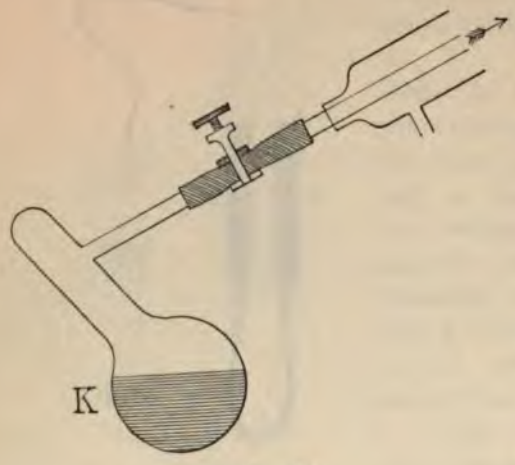


Fig. 12.

Das absorbierte Gasvolum ist nun:

$$v_1 - v_2 + V_0$$

und das Volum der Flüssigkeit, welches dieses Volum des Gases absorbiert hat:

$$V - V_0.$$

Somit ist die gesuchte Löslichkeit bei der betreffenden Temperatur:

$$\lambda = \frac{v_1 - v_2 + V_0}{V - V_0}.$$

Zur Darstellung der gasfreien Flüssigkeit, mit welcher das Gefäss C zu Anfang des Versuchs gänzlich angefüllt wird, bedient man sich zweckmässig des in Fig. 12 abgebildeten Apparates von Ostwald.

K ist eine Kochflasche, sog. Fraktionierkolben, welche zur Hälfte mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt wird.

Diese Flasche steht mit einem Rückflusskühler in Verbindung; der Gummischlauch, welcher die Verbindung darstellt, kann mittels eines Quetschhahnes verschlossen werden. Kühlrohr und Kochflasche werden nun mit einer Wasserluftpumpe evakuiert, während die Flüssigkeit erwärmt wird. Man setzt das Sieden so lange fort, bis sich beim Schütteln der Flasche das metallische Klappern hören lässt, welches jede Flüssigkeit, welche vollständig gasfrei ist, zeigt.

Sodann schliesst man den Quetschhahn, nimmt den Kühler fort und verbindet K mit dem Absorptionsgefäss von Fig. 11, welches vorher leer gepumpt worden ist. Durch Schütteln und Erwärmen von K lässt man nun, nachdem der Quetschhahn geöffnet ist, die Flüssigkeit nach C übertreten und schliesst dieses Gefäss, sobald es sich vollständig angefüllt hat, ab.

Von Bunsen ist seiner Zeit eine grosse Anzahl Absorptions-

koëffizienten bestimmt worden[1]). Man beachte indes, dass die damals gefundenen numerischen Werte in letzter Zeit verbessert worden sind.

Als allgemeines Ergebnis hat sich herausgestellt, dass die Gase in konzentrierten Salzlösungen, ceteris paribus, weniger löslich sind, als in reinem Wasser. In der Praxis benutzt man dieses Verhalten der Gase, wo es sich um die Aufbewahrung derselben in Gasometern handelt.

Als Sperrflüssigkeit kommen dann Salzlösungen (z. B. Kochsalzlösung) zur Verwendung, da man in dieser Weise einen grösseren Verlust, welcher durch Auflösen des Gases in der reinen Flüssigkeit auftreten würde, vermeiden kann.

Interessant vom physiologischen Standpunkt ist die Beobachtung Setschenows, dass die Löslichkeit der Kohlensäure in einer 0·6 prozentigen Chlornatriumlösung (welche häufig physiologische Kochsalzlösung genannt wird[2]) bei 15° grösser ist, als diejenige in reinem Wasser bei derselben Temperatur; diese Thatsache deutet darauf hin, dass die Kohlensäure mit dem Chlornatrium in verdünnter Lösung eine Umwandlung erfährt[3]). Obwohl aus Setschenows Versuchen der Schluss zu ziehen ist, dass auch bei 37° (Körpertemperatur) dasselbe Verhalten eintritt, sind direkte Versuche in dieser Richtung nicht ausgeführt worden.

Nachstehende Tabelle enthält einige Angaben über die Löslichkeit verschiedener Gase in Wasser und Salzlösungen, welche den neueren Bestimmungen von Timofejew[4]) und Gordon[5]) entnommen sind.

Absorption in Wasser.

Temperatur	β	λ
	Wasserstoff.	
0°	0·02153	0·02140
15	0·01903	0·01872
	Sauerstoff.	
6·4	0·041408	—
12·6	0·036011	—

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, Braunschweig 1877.

[2]) Auf die sog. physiologische Kochsalzlösung werden wir später noch zurückkommen.

[3]) Vgl. Schulz, Pflügers Archiv **27**, 454 (1882).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **6**, 141 (1890). Vgl. auch L. W. Winkler, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **22**, 1764 (1889); **24**, 89 u. 3602 (1893); **34**, 1408 (1901). G. Just, Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 342 (1901).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 1 (1895).

Stickoxydul (Lachgas).

Temperatur	In Wasser β	In 12·182 prozentiger $NaCl$-Lösung β
5°	1·0955	0·63402
10	0·920	0·53227
15	0·7787	0·44947
20	0·670	0·38561

Während also bei 0° von 1 Liter Wasser 0·0214 Liter Wasserstoff absorbiert werden, nimmt bei 15° 1 Liter Wasser 0·01872 Liter Wasserstoff auf; es tritt also eine deutliche Abnahme der Löslichkeit bei Temperaturerhöhung ein.

Siebenter Vortrag.

Das Gleichgewicht. (Fortsetzung.)

Lösungen von festen Stoffen in Flüssigkeiten.

Bringt man bei konstanter Temperatur einen festen Stoff in eine Flüssigkeit, so wird während einer gewissen Zeit eine stets zunehmende Menge des festen Stoffs in Lösung gehen. Endlich aber wird die Flüssigkeit keine neuen Mengen mehr aufnehmen: das Gleichgewicht zwischen dem festen Stoff und der entstandenen Lösung ist erreicht: die Lösung ist bei der herrschenden Temperatur mit dem festen Stoffe gesättigt.

Im täglichen Leben bieten diese Erscheinungen wohl dort das meiste Interesse, wo es sich um den Lösungsvorgang von Salzen in Wasser handelt. Hauptsächlich wollen wir denn auch unsere ferneren Betrachtungen diesem Spezialfalle widmen. Das Gleichgewicht zwischen dem festen Stoffe und der Lösung wird am schnellsten erreicht werden, wenn man eine grosse Menge des ersteren in fein gepulvertem Zustande (d. h. also mit grosser Oberfläche) mit einer geringen Quantität der Flüssigkeit in Berührung bringt und dann durch Schütteln dafür sorgt, dass die Berührungsoberflächen fortwährend erneuert werden [1]).

Die Löslichkeit eines Stoffes in Wasser bei der Temperatur t nennt man die Menge dieses Stoffes (in Grammen), welche sich in 100 g Wasser bei dieser Temperatur löst. Man beachte indes, dass von vielen Autoren die Löslichkeit eines Stoffes bei t^0 definiert wird als die Menge (in Grammen) des Stoffes, welche sich in 100 g der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung vorfindet.

Wir wollen fernerhin die erste Definition benutzen, obwohl die zweite in vielen Fällen manche Vorteile bietet.

Finden wir z. B. angegeben, dass bei t^0 die Löslichkeit in Wasser irgend eines Salzes nach der zweiten Definition L beträgt (d. h. also, dass sich bei t^0 in

[1]) Siehe über die Sättigungsgeschwindigkeit in derartigen Fällen: Noyes und Whitney, Zeitschr. f. physik. Chem **23**, 689 (1897); Bruner und Tolloczko, ibid. **35**, 283 (1901). Drucker, ibid. **36**, 173. 693 (1901).

100 Gramme der gesättigten Lösung L-Gramme Salz befinden), so können wir die Löslichkeit nach der ersten Definition daraus berechnen. Es sind ja in den 100 g gesättigter Lösung neben den L-Grammen Salz $100 - L$-Gramme Wasser vorhanden; in 100 g Wasser lösen sich demnach $\frac{100}{100 - L} \times L$-Gramme Salz.

Ist die Löslichkeit nach der ersten Definition gleich L_1 gegeben, und wollen wir daraus berechnen, wieviel Gramme des Salzes sich in 100 g der gesättigten Lösung befinden, so sei bemerkt, dass 100 g Wasser mit L_1-Grammen darin gelöstem Salze $100 + L_1$-Gramme gesättigter Lösung bilden. In 100 g dieser Lösung sind also $\frac{100}{100 + L_1} L_1$-Gramme Salz vorhanden.

Es lässt sich nun im allgemeinen der Satz aussprechen, dass jeder feste Stoff in jeder Flüssigkeit löslich ist, m. a. W., es giebt keine festen Stoffe, welche „unlöslich" sind. Wenn dennoch dieser Ausdruck häufig benutzt wird, so ist derselbe so zu verstehen, dass der Stoff, um welchen es sich handelt, in dem betreffenden Lösungsmittel sehr wenig löslich ist.

Wir werden später bei der Behandlung der Entstehung elektromotorischer Kräfte sehen, dass viele Gründe vorhanden sind, um anzunehmen, dass selbst Metalle (wenn auch für einen sehr geringen Betrag) in Wasser löslich sind.

Die Bestimmung der Löslichkeit eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit ist keineswegs eine einfache Manipulation; erst in den letzten Jahren hat man eingesehen, dass stundenlanges, ja tagelanges Schütteln oder Rühren eines Überschusses der feinverteilten Substanz mit der Flüssigkeit bei konstanter Temperatur notwendig ist zur Erreichung des Gleichgewichts (der Sättigung). Die Nichtbeachtung der nötigen Fürsorgen hat dazu geführt, dass verschiedene Beobachter für die Löslichkeit desselben Salzes bei derselben Temperatur in dem nämlichen Lösungsmittel sehr stark auseinander gehende Zahlenwerte gefunden haben (vergl. nachstehende Tabelle). Das enorme Material, welches sich in der Litteratur vor 1885 angesammelt hat, ist denn auch, mit wenigen Ausnahmen, als vollständig wertlos zu betrachten, und selbst nach dieser Zeit finden sich noch viele zweifelhafte Angaben.

Löslichkeit des Chlornatriums in Wasser.

Temperatur	Löslichkeit	Beobachter
25°	35·6	Kopp
25	35·8	„
25	36·13	Poggiale
25	35·81	Möller
25	35·90	Andreae

Löslichkeit des Kadmiumsulfats in Wasser.

Temperatur	Löslichkeit	Beobachter
0°	55·52	Etard
0	75·47	Mylius und Funk
0	75·52	Cohen und Kohnstamm

Die Abweichungen betragen bis zu 30%.

Löslichkeitsbestimmungen fester Stoffe in Flüssigkeiten lassen sich nach zwei verschiedenen Methoden ausführen.

1. Die Flüssigkeit (z. B. Wasser) wird mit einem Überschusse des betreffenden Stoffes (z. B. Salz) während längerer Zeit bei konstanter

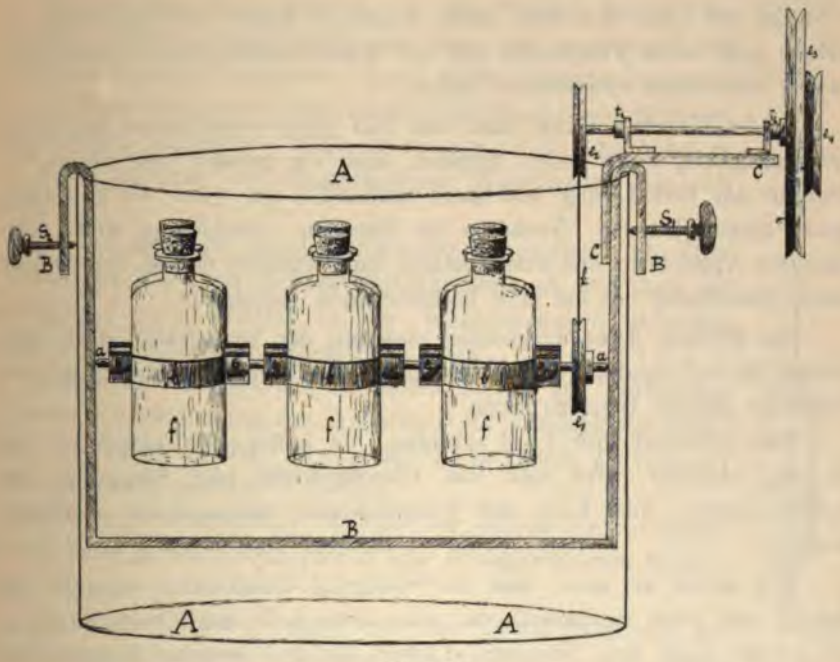


Fig. 13.

Temperatur geschüttelt. Sodann wird die entstandene gesättigte Lösung durch Filtration von dem Bodenkörper getrennt und die Menge des in Lösung gegangenen Stoffes auf analytischem Wege bestimmt.

2. Genau abgewogene Mengen des festen Stoffes und der Flüssigkeit werden in ein Fläschchen (resp. Röhrchen) gegeben und dieses nach Verschluss bei verschiedenen Temperaturen, welche während längerer Zeit konstant erhalten werden, geschüttelt. Man beobachtet

die Temperatur, bei welcher die letzte Spur des festen Stoffes in Lösung tritt.

Arbeitet man nach dem ersten Verfahren, so kann man sich zweckmässig der in Fig. 13 und 15 abgebildeten Apparate bedienen.

In Fig. 13 [Apparat nach Noyes[1])] ist *BBB* ein kupferner Bügel, welcher sich mittels der Schrauben S_1 und S_2 in dem Thermostaten (Fig. 1 auf S. 7) festschrauben lässt. Die Axe *aa* ist um *a* und *a* drehbar. Mittels der Schnurscheiben e_1, e_2 und e_3 kann diese Axe durch einen Heissluftmotor (vgl. Fig. 1) in Drehung versetzt werden. Die Stufenscheibe $e_3 e_4$ ermöglicht eine Regulierung der Geschwindigkeit (z. B. eine Drehung pro Sekunde).

Auf der Axe *aa* sind sechs kupferne Ringe *bbb* angelötet, in welche sich sechs Fläschchen *fff*, mit Kautschukpfropfen verschlossen, mittels Schrauben einklemmen lassen.

In die Flaschen bringt man den fein gepulverten festen Stoff und die Flüssigkeit, dafür Sorge tragend, dass ein grosser Überschuss des ersteren am Boden liegt und auch vorhanden ist, wenn die Sättigung später eingetreten ist. Nachdem die Flaschen verschlossen sind, setzt man den Apparat in den Thermostaten und reguliert dessen Temperatur durch Benutzung des auf S. 8 beschriebenen Regulators.

Bei Stoffen, deren Löslichkeit sich mit der Temperatur stark verändert, ist auf sorgfältiges Konstanthalten der Temperatur während des Versuchs grosser Wert zu legen.

Man schüttelt nun 1—3 Stunden. Je höher die Temperatur ist, um so schneller wird sich das Gleichgewicht (die Sättigung) erreichen lassen, und kann die Versuchsdauer entsprechend abgekürzt werden.

Um sicher zu sein, dass die Sättigung thatsächlich erreicht ist, macht man zwei Bestimmungen: eine erste z. B. nach zwei Stunden, die zweite nach drei Stunden. Liefern beide Versuche dasselbe Ergebnis, so genügt für weitere Bestimmungen bei derselben Temperatur eine Schütteldauer von zwei Stunden. Nachdem die Sättigung eingetreten ist, lässt man den Bodenkörper in den Flaschen absitzen, bringt das Wasserniveau des Thermostaten etwas unterhalb der Flaschenhälse und taucht nach sorgfältigem Abtrocknen derselben die Landoltsche Pipette (Fig. 14) in eine der Flaschen. Mit dieser Pipette, welche zuvor getrocknet und gewogen ist, kann man ohne einen Verlust durch

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **9**, 603 (1892).

Verdampfung befürchten zu müssen, der gesättigten Lösung ein gewisses Quantum, welches zur Analyse benutzt werden soll, entnehmen. Zu diesem Zwecke nimmt man die aufgeschliffenen Kappen *H* und *A* ab und taucht den unteren Teil der Pipette in die gesättigte Lösung. Durch Saugen bei *G* tritt die Lösung durch *CD* in den erweiterten Teil *E* der Pipette. Da die Öffnung des Röhrchens *DC* bei *B* sehr eng ist, werden eventuell feste Teilchen zurückgehalten. Man setzt nun die Glaskappen wieder auf und bestimmt das Gewicht der gefüllten Pipette. Nachdem in dieser Weise das Gewicht der gesättigten Lösung bekannt geworden ist, spült man dieselbe in einen Kolben und schreitet zur Analyse.

Fig. 14.

Bei niederen Temperaturen, wo ein Verlust durch Verdampfen weniger zu befürchten ist, kann man statt der Landoltschen Pipette ein gerades, $^1/_2$ cm weites Glasrohr benutzen, mit welchem man mittels eines kurzen Gummirohrs ein dünneres Glasröhrchen verbindet. Letzteres ist etwa 2 cm lang und in der Mitte verjüngt; ein eingeschobener Wattebausch dient als Filter.

Ist die gesättigte Lösung durch Saugen in das weite Rohr getreten, so löst man die Gummiverbindung ab und lässt die gesättigte Lösung schnell in ein Wägefläschchen ablaufen, welches man sofort verschliesst und wägt.

Stehen nur geringe Mengen festen Stoffes zur Verfügung, so bietet die Benutzung des Apparates zur Löslichkeitsbestimmung, welcher in Fig. 15 abgebildet ist (van Deventer-Goldschmidt), gewisse Vorteile.

A ist ein Glascylinder, welcher an beiden Seiten mittels durchbohrter Kautschukpfropfen *S* und *B* abgeschlossen werden kann.

In diesen Cylinder bringt man den festen Stoff mit der betreffenden Flüssigkeit zusammen. Die Rührung erfolgt mittels des gläsernen Zentrifugalrührers *HAOF* von Witt. Dieser besteht aus einem birnförmigen Glaskörper *OF*, welcher 4 Öffnungen besitzt, von welchen je zwei sich diametral gegenüber liegen. Der Stiel *H* des Rührers durchsetzt das Glasrohr *G*, welches sich in dem Pfropfen *S* befindet, und wird mittels der Schnurscheibe *K* durch einen Heissluftmotor in schnelle Drehung versetzt. *K* ruht dann auf der schräg abgeschnittenen Röhre *G*.

Das Rohr *W* durchsetzt den Pfropfen *B* und enthält an der verjüngten Stelle einen Baumwollebausch, welcher als Filter dient. Der

Glasstopfen D, an welchen die Glasstange DE angeschmolzen ist, schliesst W ab, so lange die Rührung stattfindet. Ist die Sättigung eingetreten, so lüftet man D, indem man ED in die Höhe zieht, und saugt bei z.

Die gesättigte Lösung tritt nun nach Filtration durch W in das vorher gewogene Fläschchen R; hat sich dort eine genügende Menge angesammelt, so nimmt man den ganzen Apparat schnell aus dem Thermostaten, trocknet R ab und setzt einen Glasstopfen auf, worauf die Wägung und weitere Analyse stattfindet.

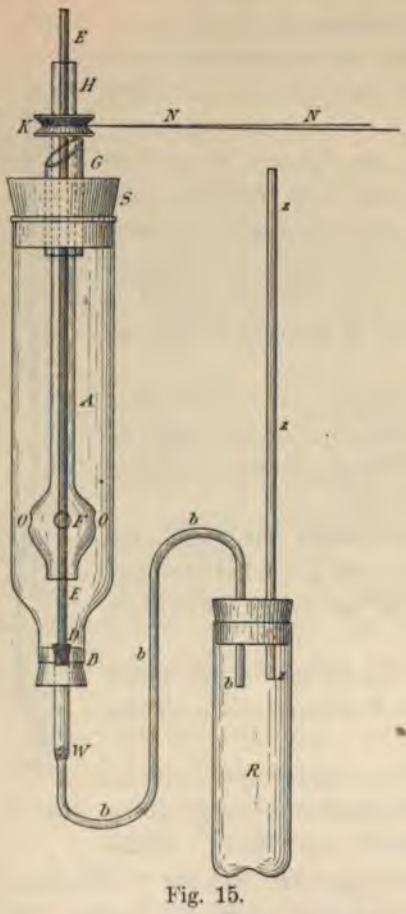


Fig. 15.

Bei höheren Temperaturen, oder falls die Flüssigkeit, mit welcher gearbeitet wird, flüchtig ist, verbindet man den Rührer mittels eines Quecksilberverschlusses mit dem Cylinder A der Art, dass die Rührung dennoch stattfinden kann.

Die zweite oben (S. 71) genannte Methode zur Löslichkeitsbestimmung wird man besonders dann benutzen, wenn es sich um Temperaturen handelt, welche nahe bei oder oberhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels liegen.

Nach den oben beschriebenen Verfahren sind viele Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt worden. In Fig. 16 ist das Ergebnis für einige Salze (in Wasser) graphisch dargestellt worden.

Die Ordinaten geben Gewichtsteile Salz in 100 Gewichtsteilen Wasser an, während auf den Abscissen die Temperaturen gemessen werden.

In der Figur lassen sich drei verschiedene Fälle unterscheiden:

1. Die Löslichkeit steigt bei Temperaturerhöhung.

Dieser Fall kommt am häufigsten vor, z. B. bei KNO_3, $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ (Glaubersalz).

2. Die Löslichkeit nimmt bei Temperaturerhöhung ab; dieser Fall tritt ein beim Na_2SO_4-Anhydrid, den Calciumsalzen vieler organischer Säuren (Calciumsuccinat, citronensaurer Kalk).

3. Die Löslichkeit ändert sich nicht mit der Temperatur; sehr angenähert trifft dieses beim Chlornatrium zu.

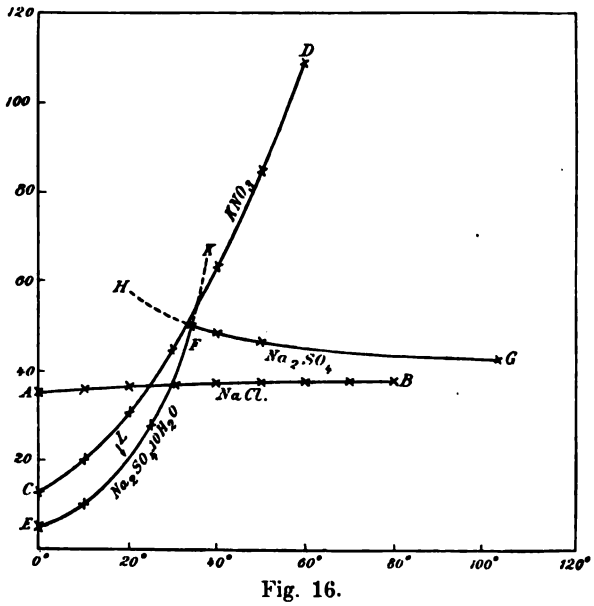


Fig. 16.

Wir wollen jetzt die Kurve, welche die Löslichkeiten eines Stoffes bei verschiedenen Temperaturen darstellt, die sogenannte Löslichkeitskurve, etwas näher betrachten, und denken uns, um die Gedanken zu fixieren, dass es sich um die Löslichkeit eines Salzes in Wasser handelt.

Die Punkte a, b, c auf der Kurve in Fig. 17 geben die Zusammensetzung der gesättigten Lösung bei den Temperaturen t_1, t_2, t_3 an, d. h. diese Punkte stellen die Anzahl Gramme des Salzes dar, welche sich bei diesen Temperaturen in 100 g Wasser lösen.

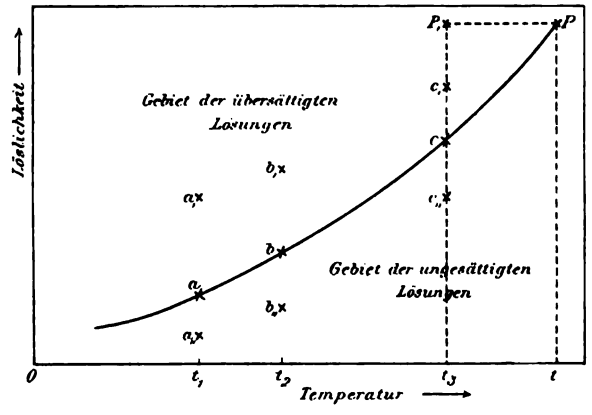


Fig. 17.

Die Punkte a_1, b_1, c_1 beziehen sich dann auf Lösungen, welche bei den Temperaturen t_1, t_2, t_3 eine grössere Menge Salz pro 100 g Wasser enthalten, als sie enthalten würden, wenn sie bei den betreffenden Temperaturen gesättigt

wären. (Übersättigte Lösungen.) Die Punkte $a_{„}$, $b_{„}$, $c_{„}$ geben die Zusammensetzung von Lösungen an, welche bei den Temperaturen t_1, t_2, t_3 weniger Salz pro 100 g Wasser enthalten, als sie enthalten würden, wenn sie bei den betreffenden Temperaturen gesättigt wären. (Ungesättigte Lösungen.)

Die Lösungen, deren Zusammensetzung von den Punkten der Löslichkeitskurve dargestellt wird, die gesättigten Lösungen also, befinden sich bei den zugehörigen Temperaturen in stabilem Gleichgewicht. Dieses ist nicht der Fall mit den übersättigten Lösungen; diese werden, wenn möglich, ihren Überschuss an Salz fallen lassen und in den stabilen Zustand übergehen. Den Zustand dieser übersättigten Lösungen nennt man metastabil.

Wie können wir nun eine übersättigte Lösung bereiten, z. B. eine solche, deren Zusammensetzung mit dem Punkte P_1 korrespondiert?

Erwärmen wir Salz und Wasser bis zu derjenigen Temperatur t, bei welcher gerade die letzte Spur des Salzes in Lösung getreten ist, so können wir sagen, dass die Lösung gerade bei t^0 gesättigt ist, und die Zusammensetzung wird dann von dem Punkte P angegeben.

Kühlen wir jetzt die Lösung vorsichtig ab, bis die Temperatur auf t_3 gesunken ist, indem wir dafür sorgen, dass sich während der Abkühlung keine Krystalle aus der Lösung absetzen können (wir gehen dann die Linie PP_1 und nicht Pc entlang!), dann befindet sich nach der Abkühlung bei der Temperatur t_3 soviel Salz in Lösung, wie der Punkt P_1 angiebt, das ist also ein grösserer Betrag, als welcher bei t_3 in der Lösung sein würde, wenn dieselbe bei dieser Temperatur gesättigt wäre, denn die Zusammensetzung der bei t_3 gesättigten Lösung wird durch den Punkt C dargestellt.

Die Lösung ist also jetzt bei der Temperatur t_3 übersättigt.

Denselben Zustand hätten wir nun aber auch erreichen können, indem wir der Lösung, welche bei der Temperatur t_3 gesättigt ist, und deren Zusammensetzung durch den Punkt C angegeben wird, bei dieser Temperatur durch Verdampfung Wasser entzogen hätten. Geschieht dieses mit Vorsicht und vermeidet man Krystallbildung, so steigt die Konzentration der Lösung und wir kommen die Linie CP_1 entlang in den Punkt P_1.

Bringt man einen äusserst kleinen Krystall des gelösten Stoffes oder eines isomorphen Stoffes (d. h. eines Stoffes, welcher in derselben Krystallform krystallisiert) mit der übersättigten Lösung in Berührung, so wird durch diesen „Keim“ der metastabile Zustand der Lösung aufgehoben, und tritt der stabile Zustand ein, d. h. es

krystallisiert so viel festes Salz aus, dass die Konzentration der Lösung wieder mit dem Punkte *c* korrespondiert: sie ist wieder bei der Temperatur *t* gesättigt.

Kühlt man die übersättigte Lösung sehr weit unterhalb ihrer Sättigungstemperatur ab, so kann auch ohne Berührung mit seinem Krystall die Übersättigung aufgehoben werden.

In den Fällen, wo die Übersättigung durch einen Keim des gelösten Stoffes aufgehoben werden kann, liegt die Frage auf der Hand: welche Gewichtsmenge genügt zum Hervorrufen der Krystallisation? Die Beantwortung dieser Frage wurde für den Fall übersättigter Natriumchloratlösungen (eine Lösung von 107 g Natriumchlorat in 100 g Wasser bleibt bei Zimmertemperatur auf unbestimmte Zeit übersättigt) von Ostwald[1]) in folgender Weise erzielt:

Tropfen der übersättigten Natriumchloratlösung wurden mit verschiedenen, äusserst geringen Mengen festen Natriumchlorats in Berührung gebracht, und nun wurde untersucht, welche Menge Natriumchlorat die Krystallisation gerade noch hervorrief, und welche Menge wirkungslos war.

Das feste Natriumchlorat wurde durch Verreiben mit Quarzpulver verdünnt und diese Verdünnungen derart dargestellt, wie solches bei den Homöopathen gebräuchlich ist.

So wurde z. B. 1 g des Chlorats mit 9 g Quarzpulver verrieben; 1 g dieses Gemisches (also $^1/_{10}$ g Chlorat enthaltend) wird weiter mit 9 g Quarzpulver verrieben; es entsteht dann ein Gemisch, welches pro g $\frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = \left(\frac{1}{10}\right)^2 = \frac{1}{100}$ g Chlorat enthält u. s. w.

1 g der n^{ten} Mischung enthält demnach $\left(\frac{1}{10}\right)^n$ g Natriumchlorat.

Mit diesen Mischungen wurden nun die Tropfen der übersättigten Natriumchloridlösung in Berührung gebracht (geimpft). Dabei stellte sich heraus, dass $^1/_{10}$ Milligramm der fünften Mischung die Krystallisation hervorrief, während $^1/_{10}$ mg der sechsten Mischung wirkungslos war. Hieraus ergiebt sich, dass $0{,}0001 \times \left(\frac{1}{10}\right)^5$ g $= \frac{1}{1000 \cdot 000}$ mg festes Natriumchlorat zur Aufhebung der Übersättigung genügt.

Wir haben bis dahin nur den Fall ins Auge gefasst, wo es sich um das Gleichgewicht zwischen einem festen Stoffe und einer

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **22**, 289 (1897),

Flüssigkeit handelte. Schon etwas komplizierter gestalten sich die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen zwei Stoffen und einer Flüssigkeit, u. s. w. In der Erklärung der mannigfaltigen Erscheinungen auf dem weiten Gebiete der Gleichgewichte herrschte bis vor etwa fünfzehn Jahren vielfach grosse Unklarheit, da leitende Prinzipien bei der Experimentalforschung fehlten.

Gestützt auf die sogen. Phasenregel[1]) von Gibbs haben nun Bakhuis Roozeboom[2]), van't Hoff[3]) und Bancroft[4]) mit ihren Schülern die allgemeinen Bedingungen studiert, welche in derartigen Fällen für das Gleichgewicht massgebend sind.

Die Umwandlungstemperatur.

Bereiten wir in der oben beschriebenen Weise bei verschiedenen Temperaturen (z. B. von Nullgrad an) gesättigte Lösungen von Glaubersalz ($Na_2SO_4 . 10 H_2O$), so ergiebt sich durch die Analyse derselben, dass bei steigender Temperatur, zwischen 0° und 33° die Löslichkeit des Salzes stets zunimmt. (Siehe in Fig. 16 die Kurve EF). Erhöhen wir die Temperatur oberhalb 33° und setzen wir unsere Löslichkeitsbestimmungen fort, so stellt sich heraus, dass die Löslichkeitskurve FG oberhalb dieser Temperatur mit der Kurve EF nicht eine kontinuierlich verlaufende Kurve bildet, sondern dass bei 33° ein Knick in derselben vorhanden ist, d. h. dass die Änderung der Löslichkeit pro Grad jetzt plötzlich einen ganz anderen Wert hat als bisher.

So lieferten dann auch die Löslichkeitsbestimmungen, welche Loewel[5]) ausgeführt hat, folgende Zahlen, welche angeben, wie viel Gramm Na_2SO_4 pro 100 g Wasser in der gesättigten Lösung vorhanden sind.

Sättigung mit $Na_2SO_4 . 10 H_2O$		Sättigung mit Na_2SO_4	
31·84°	40	32·65°	49·78
32·65	49·78	50	47

[1]) Zur Erläuterung des Begriffes „Phase" sei darauf hingewiesen, dass, wenn in einem Raum z. B. Wasser und Wasserdampf nebeneinander vorhanden sind, oder Eis und Wasserdampf, Wasser und Dampf, resp. Eis und Dampf die Phasen der betreffenden Systeme bilden. In dieser Weise handelt es sich in dem System: gesättigte Lösung — Wasserdampf um drei Phasen: festes Salz (welches am Boden liegt), Lösung und Dampf. Jede Phase bildet ein homogenes Ganzes, welches sich mittels mechanischer Mittel von den übrigen Phasen trennen lässt.

[2]) Die Bedeutung der Phasenlehre. Leipzig 1900.

[3]) Bildung und Spaltung von Doppelsalzen (Leipzig 1897).

[4]) The Phaserule, Ithaca 1897.

[5]) Annales de chimie et de physique (3) **29**, 62 (1850); **37**, 157 (1853); **49**, 32 (1857).

Änderung der Löslichkeit pro Grad $\frac{49{\cdot}78 - 40}{0{\cdot}81} = 12{\cdot}1.$

Änderung der Löslichkeit pro Grad $\frac{47 - 49{\cdot}78}{17{\cdot}35} = -0{\cdot}16.$

Nehmen wir das Salz, welches jetzt in der gesättigten Lösung am Boden liegt, heraus und stellen durch Analyse seine Zusammensetzung fest, so finden wir, dass dasselbe nicht mehr $Na_2SO_4.10H_2O$ (Glaubersalz) ist, sondern dass wir es mit einem anderen Salze, dem Na_2SO_4-Anhydrid zu thun haben.

Wir können also sagen: Oberhalb 33° ist das Glaubersalz nicht existenzfähig, es wandelt sich in das Anhydrid um. Dieses Salz hat seine eigene Löslichkeit (resp. Löslichkeitskurve GF); der genannte Knick bei 33° rührt also daher, dass bei dieser Temperatur ein anderer Bodenkörper auftritt.

Hat sich das Glaubersalz durch Erwärmen oberhalb 33° in das Anhydrid umgewandelt, (unter gleichzeitiger Abspaltung der 10 Molekeln Krystallwasser) und kühlen wir das neu entstandene System unterhalb dieser Temperatur ab, so wird das Krystallwasser wieder von dem Anhydrid aufgenommen unter Rückbildung des Hydrates, des Glaubersalzes. Diesen reversibelen Vorgang können wir nun durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:

$$Na_2SO_4.10H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10H_2O\ ^1).$$

Während also Glaubersalz sich oberhalb 33° völlig in das zweite System umwandelt, wird umgekehrt unterhalb dieser Temperatur aus dem zweiten System so lange Glaubersalz entstehen, bis das zweite System völlig verschwunden ist. Bei 33° können beide Systeme nebeneinander bestehen bleiben. Diese Temperatur, oberhalb welcher sich das Glaubersalz in das Anhydrid umwandelt, nennt man die Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes.

Bringen wir das zweite System in ein Gefäss und kühlen es sehr langsam unter die Umwandlungstemperatur ab, indem wir dafür Sorge tragen, dass die Gegenwart von „Keimen“ des ersten Systems völlig ausgeschlossen ist, so können wir auch unterhalb dieser Temperatur das Anhydrid erhalten. Es befindet sich dann aber im metastabilen Zustande; eine äusserst geringe Spur Glaubersalz genügt, um die völlige Umwandlung in $Na_2SO_4.10H_2O$ herbeizuführen. Das Verhalten erinnert also an die Erscheinungen, welchen wir früher (vgl. S. 76) bei übersättigten Lösungen kennen gelernt haben.

[1]) Streng genommen, müssten wir in der Gleichung auch die Thatsache zum Ausdruck bringen, dass das gebildete Anhydrid mit dem abgespaltenen Krystallwasser eine gesättigte Lösung bildet. Zur Darstellung des allgemeinen Verlaufes der Erscheinung eignet sich indessen die gegebene Gleichung ganz gut.

Aus Fig. 16 ersehen wir, dass bei der Umwandlungstemperatur die Löslichkeiten der beiden Systeme, welche sich ineinander umwandeln können, gleich sind; es schneiden sich ja dort die Löslichkeitskurven beider Systeme.

Kühlen wir eine in Bezug auf Na_2SO_4 z. B. bei 35° gesättigte Lösung unter die Umwandlungstemperatur ab, so lässt sich, falls man Keime von $Na_2SO_4.10H_2O$ fern hält, die Kurve GF verfolgen, d. h. es lassen sich gesättigte Lösungen von Na_2SO_4 auch unterhalb der Umwandlungstemperatur darstellen. Der Punkt H z. B. giebt die Zusammensetzung einer derartigen Lösung bei 20° an. Dieselbe ist in Bezug auf $Na_2SO_4.10H_2O$ übersättigt (die Zusammensetzung der gesättigten Lösung von Glaubersalz wird ja bei 20° durch den Punkt L angegeben); bringt man einen Glaubersalzkrystall in die Lösung, so wird der Bodenkörper sich sofort in Glaubersalz umwandeln, und es wird so viel dieses Salzes auskrystallisieren, bis die Lösung den Gehalt erreicht hat, welcher durch L wird vorgestellt.

Die hier für Glaubersalz beschriebenen Umwandlungen findet man im allgemeinen bei anderen krystallwasserhaltigen Salzen zurück. Noch manche andere interessante Erscheinung, welche mit dem Bestehen einer Umwandlungstemperatur zusammenhängt, könnten wir hier beschreiben, doch lieber wollen wir von den verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur benutzt werden können[1]) zwei an einfachen Beispielen erläutern.

Das Quecksilberjodid HgJ_2 gehört zu der Gruppe der polymorphen (allotropen) Stoffe, das sind Stoffe, welche in verschiedenen Krystallformen krystallisieren können. Es sind zwei Modifikationen des Quecksilberjodids bekannt: eine rote, welche tetragonal, und eine gelbe, welche rhombisch ist.

Wird das rote Jodid erwärmt, so wandelt es sich bei Überschreitung der Umwandlungstemperatur in die gelbe Modifikation um. Wird die gelbe Modifikation ohne weiteres unter die Umwandlungstemperatur abgekühlt, so erfolgt die Rückbildung der roten Modifikation.

Wir können diese Vorgänge durch die Gleichung:

$$HgJ_2 \text{ (rot)} \rightleftarrows HgJ_2 \text{ (gelb)}$$

zum Ausdruck bringen.

Da in diesem Falle die beiden Systeme sich durch ihren Farbenunterschied deutlich unterscheiden lassen, braucht man zur Bestimmung

[1]) Vergl. Reicher, Zeitschr. f. Krystallographie **8**, 593 (1884). E. Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 53 und 535 (1894); **16**, 453 (1895); **25**, 300 (1898); **30**, 623 (1899); **30**, 601 (1899); **31**, 164 (1899). van't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, S. 33.

der Umwandlungstemperatur das rote Jodid nur bei langsam ansteigender Temperatur im Reagensrohr zu betrachten und festzustellen, bei welcher Temperatur der Farbenwechsel eintritt.

Die Untersuchungen von Rodwell[1]) und Schwarz[2]) haben ergeben, dass derselbe bei 126° stattfindet. Oberhalb 126° wandelt sich also das rote Jodid in die gelbe Modifikation um, unterhalb 126° die gelbe in die rote.

Kühlt man indes das gelbe Jodid sehr vorsichtig unterhalb 126° ab (unter Ausschluss von Krystallen der roten Modifikation), so bleibt es auch unterhalb dieser Temperatur bestehen, befindet sich dann aber im metastabilen Zustand. Zusatz einer Spur des roten Jodids ruft dann sofort die Umwandlung in die rote Modifikation hervor. Nur bei 126° sind beide Modifikationen neben einander beliebig lange existenzfähig, d. h. im Gleichgewicht.

Die zweite Methode zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen, welche hier beschrieben werden soll, ist die sog. dilatometrische. Das ihr zu Grunde liegende Prinzip ist, dass bei den meisten Umwandlungen das spezifische Volum (d. i. das Volum eines Gramms des betreffenden Stoffes) der Stoffe, welche vor und nach der Umwandlung zugegen sind, ein verschiedenes ist, dass also die Umwandlung selbst von einer Volumänderung begleitet ist. Als Beispiel wollen wir die allotrope Umwandlung des Zinns näher betrachten, welche von Cohen und van Eijk[3]) in dieser Richtung studiert worden ist.

Zufällige Beobachtungen in Ländern, wo im Winter sehr tiefe Temperaturen herrschen, sowie speziell dazu angestellte Vorversuche hatten ergeben, dass, wenn man das allbekannte weisse Zinn auf tiefe Temperaturen abkühlt, dasselbe sich in eine andere Modifikation von grauer Farbe umwandelt, welche sich durch Erwärmen wieder in die weisse Form überführen lässt. Dass die Umwandlung der weissen Form in die graue Modifikation von einer beträchtlichen Ausdehnung begleitet wird, zeigt schon der einfache Versuch, dass sich das weisse Metall beim Abkühlen mit zahllosen grauen, warzenähnlichen Aufblähungen bedeckt (s. Fig. 18).

Das spezifische Volum des grauen Zinns ist also grösser als dasjenige des weissen[4]).

---

[1]) Philosophical Transactions **173**, 1141 (1882).

[2]) Preisschrift Göttingen 1892, S. 15, wo sich auch Litteraturangabe findet.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 601 (1899); **33**, 57 (1900); **35**, 588 (1900); **36**, 513 (1901), wo sich auch Litteraturangabe findet.

[4]) Da das spezifische Volum gleich dem reziproken Werte des spezifischen Gewichts ist, ist also das spezifische Gewicht des grauen Zinns kleiner als dasjenige

Handelt es sich nun darum, die Umwandlungstemperatur der Umwandlung: graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn aufzusuchen, so benutzt man das in Fig. 19 abgebildete Dilatometer. Das Glasrohr *A* wird mit einem Gemische von grauem und weissem Zinn beschickt, indem man dasselbe durch den Trichter *C* einschüttet; sodann wird der Trichter bei *B* abgeschnitten und die enge Glaskapillare *BC* angeschmolzen. Das Gefäss *A* und ein Teil der Kapillare wird nun mit irgend welcher indifferenten Flüssigkeit (z. B. Öl oder Petroleum) angefüllt. Zu diesem Zwecke setzt man die Pipette *HPH*, welche diese

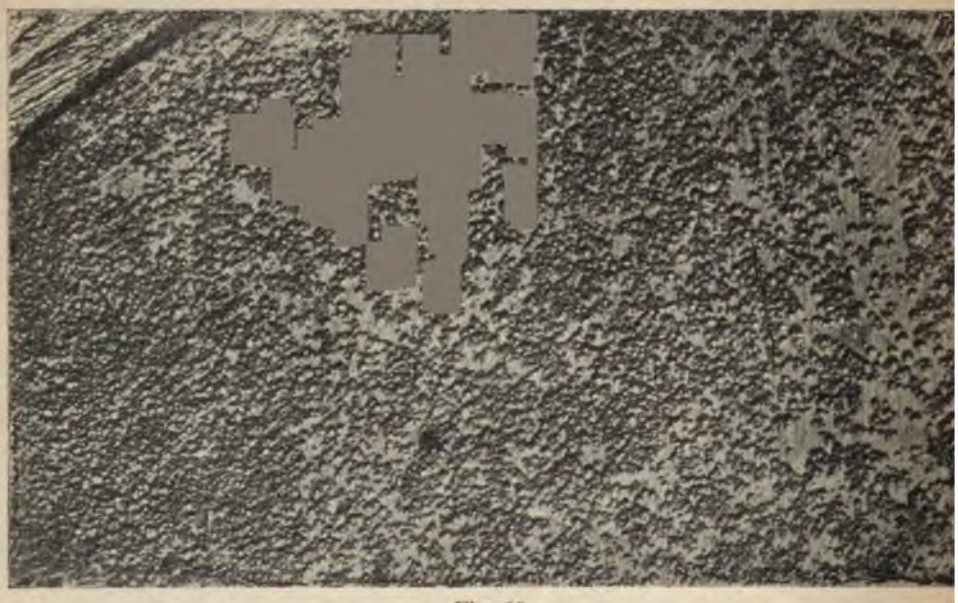


Fig. 18.

Flüssigkeit enthält, mittels eines dickwandigen Gummirohres mit der Kapillare bei *C* in Verbindung und entfernt die Luft aus *ABCHP*, indem man *H* (wo sich der Pfeil in der Figur befindet) an eine Wasserluftpumpe anschliesst. Dabei entweichen die Luftblasen durch die Flüssigkeit in *P*; ist die Luft entfernt worden, so unterbricht man die Verbindung mit der Wasserluftpumpe und lässt die Flüssigkeit (indem man *HPH* vertikal hält) nach *A* hinübertreten. Dieses Spiel wird wiederholt,

---

des weissen. Die bis dahin nur vorläufigen Versuche haben dementsprechend ergeben, dass bei etwa 16° das spezifische Gewicht des weissen Zinns = 7·3, des grauen = 5·8 ist.

bis sich *AB* ganz und die Kapillare *BC* teilweise mit Flüssigkeit gefüllt hat. Steht dieselbe zufälligerweise etwas zu hoch in der Kapillare, so entfernt man den Überschuss durch Einführung (bei *C*) eines vor der Lampe sehr fein ausgezogenen Haarröhrchens, welches an die Wasserluftpumpe angeschlossen wird.

Hinter der Kapillare *BC* wird nun eine Millimeterskala aus Papier (Millimeterpapier) oder Porzellan angebracht, welche die Höhe des Flüssigkeitsniveaus in derselben abzulesen gestattet.

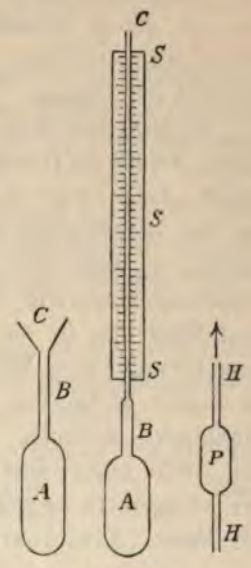


Fig. 19.

Jetzt tauchen wir das Dilatometer in einen Thermostaten, dessen Temperatur z. B. 5° beträgt. Nach einer Viertelstunde hat der Apparat diese Temperatur angenommen. Liegt dieselbe unterhalb der gesuchten Umwandlungstemperatur, so wird das Flüssigkeitsniveau in der Kapillare ansteigen: es bildet sich ja unter diesen Temperaturverhältnissen das graue Zinn auf Kosten des weissen, und diese Umwandlung bedingt eine Volumzunahme, welche sich durch eine Steigung der Flüssigkeit in der Kapillare verraten muss.

Erhöhen wir die Temperatur oberhalb der Umwandlungstemperatur, so wird das graue Zinn sich in die weisse Modifikation umwandeln und die Senkung der Flüssigkeit in der Kapillare herbeiführen. Man sucht nun durch Interpolation der erhaltenen Werte, auf welcher Temperatur der Thermostat gehalten werden müsste, damit der Flüssigkeitsfaden keine Verschiebung mehr zeigt. Diese Temperatur ist dann die gesuchte Umwandlungstemperatur: bei dieser können ja die beiden Modifikationen nebeneinander bestehen, ohne sich ineinander umzuwandeln, d. h. ohne dass eine Volumänderung eintritt.

So wurde bei einem Versuch gefunden:

Temperatur	Zeit in Stunden	Steigung d. Flüssigk. in der Kapillare	Steigung pro Stunde
— 5°	25	100	4
0	15	37·5	2·5
5	12	6	0·5
10	17	0·85	0·05
17	15	0·60	0·04
20	24	— 0·96	— 0·04

Während also bei 17° die Steigung pro Stunde 0·04 mm betrug, ist dieselbe bei 20° gleich — 0·04 mm. Eine einfache Interpolation ergiebt jetzt für die Umwandlungstemperatur 18·5°.

Unterhalb 18·5° ist demnach die graue Modifikation des Zinns die stabile Form, während die weisse, altbekannte Form dann metastabil ist. Wir kommen also zu dem überraschenden Ergebnis, dass alle Zinngegenstände, wie wir dieselben im täglichen Leben kennen, sich in einem metastabilen Gleichgewichtszustand befinden. Nur an einem warmen Tage, wo die Temperatur oberhalb 18·5° liegt, ist ihr Zustand ein stabiler.

In derselben Weise, wie man eine metastabile Lösung von Natriumsulfat, welche im Bezug auf Glaubersalz übersättigt ist (vgl. *H* in Fig. 16), durch „Impfung" mit einem Glaubersalzkrystall zwingen kann, den bei der betreffenden Temperatur stabilen Gleichgewichtszustand aufzusuchen, so kann das weisse Zinn, welches sich unterhalb seiner Umwandlungstemperatur ebenfalls im metastabilen Gleichgewicht befindet, zum Übergang in die stabile graue Form veranlasst werden, indem man es mit einem Krystall dieser Form in Berührung lässt, impft[1]). In dieser Weise sind die Warzen auf dem in Fig. 18 abgebildeten Zinnblock entstanden; dieselben werden, wenn man den Block unterhalb 18·5° aufbewahrt, stets grösser. Da die Umwandlung schliesslich zur völligen Desaggregation des Metalls führt, ist dieser Erscheinung der Name „Zinnpest" beigelegt worden.

Lösungen fester Stoffe in festen Stoffen.

Diese sogenannten festen Lösungen [van't Hoff[2])] sind bis dahin noch wenig studiert worden. Verschiedene Stoffe, welche dieselbe Krystallform besitzen (isomorphe Stoffe) können in verschiedenem Verhältnis zusammen krystallisieren und bilden dann als Mischkrystalle eine feste Lösung. Bei der Besprechung der Diffusionserscheinungen werden wir einige andere Fälle dieser Art kennen lernen[3]).

Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht.

Das allgemeine Gesetz, welches den Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht beherrscht, ist 1884 von van't Hoff auf thermo-

[1]) Auf Einzelheiten können wir an dieser Stelle nicht weiter eingehen, doch verweise ich dafür auf die auf S. 81 angegebene Litteratur.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **5**, 322 (1890).

[3]) Litteraturangabe bei Bodländer, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Beilage **12**, 52 (1898).

dynamischem Wege hergeleitet worden[1]) (Prinzip des beweglichen Gleichgewichts).

In Worten lässt dasselbe sich in folgender Weise aussprechen: Jedes Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Zuständen der Materie (Systeme) wird bei konstant erhaltenem Volum durch eine Temperaturerhöhung nach der Seite desjenigen Systems verschoben, dessen Bildung unter Wärmeabsorption erfolgt.

Die folgenden Sätze, welche sich aus obigem Prinzip folgern lassen, umfassen sämtliche möglichen Fälle:

1. Wenn die Umwandlung des ersten Systems in das zweite unter Wärmeentwickelung vor sich geht[2]), so wird eine Erhöhung der Temperatur die Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite des ersten Systems zur Folge haben.

2. Wenn die Umwandlung des ersten Systems in das zweite unter Wärmeabsorption vor sich geht, so wird eine Temperaturerhöhung die Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite des zweiten Systems zur Folge haben.

3. Wenn die Umwandlung des ersten Systems in das zweite ohne kalorischen Effekt vor sich geht, so wird eine Temperaturerhöhung keine Verschiebung des Gleichgewichts zur Folge haben.

Zur Erläuterung des Gebrauches dieser Sätze wollen wir dieselben auf einige der früher besprochenen Fälle anwenden.

Betrachten wir die Umsetzung:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

näher, und fragen wir, nach welcher Seite die Verschiebung des Gleichgewichts bei Temperaturerhöhung stattfinden wird, so müssen wir zuerst die Frage beantworten, ob der Übergang des ersten Systems ($CaCO_3$) in das zweite ($CaO + CO_2$) unter Wärmeentwickelung oder Wärmeabsorption stattfindet. Nun haben kalorimetrische Messungen ergeben, dass der Zerfall des Calciumcarbonats in Kalk und Kohlensäure ein endothermischer Vorgang ist. Wir können also durch Anwendung des Prinzips des beweglichen Gleichgewichts sofort aussagen, dass bei Erhöhung der Temperatur das Gleichgewicht zwischen $CaCO_3$, CaO und CO_2 sich nach der Seite des zweiten Systems hin verschieben wird, d. h. also, dass bei Temperaturerhöhung mehr Kalk und Kohlensäure entstehen werden.

---

[1]) Etudes de Dynamique chimique, Amsterdam 1884. Vergl. van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Amsterdam u. Leipzig 1896.

[2]) Vorgänge, welche unter Wärmeentwickelung verlaufen, bei welchen also Wärme frei wird, nennt man exothermische, solche, welche unter Wärmeabsorption stattfinden, bei welchen also Wärme aufgenommen wird, endothermische.

Ein interessantes Beispiel für die Anwendung der gegebenen Sätze liefert uns das Gleichgewicht zwischen festen Stoffen und Flüssigkeiten, z. B. das Lösungsgleichgewicht zwischen einem Salze und Wasser.

Wir haben gesehen, dass die Löslichkeit von Salzen bei Temperaturerhöhung zunehmen, abnehmen oder konstant bleiben kann.

Es gilt hier ein Gleichgewicht, das durch die Gleichung:

$$\text{Salz} + \text{Wasser} \rightleftarrows \text{gesättigte Lösung}$$

vorgestellt werden kann.

Wollen wir nun für ein bestimmtes Salz wissen, wie sich dessen Löslichkeit mit der Temperatur ändert, d. h. ob dieselbe bei Temperaturerhöhung zunimmt, abnimmt oder konstant bleibt, so haben wir zu fragen: findet Wärmeentwickelung statt beim Übergang des ersten Systems (Salz + Wasser) in das zweite (gesättigte Lösung), oder geht die Umwandlung unter Wärmeabsorption vor sich, oder zeigt sich kein kalorischer Effekt dabei?

Tritt Wärmeentwickelung ein, d. h. hat die Lösungswärme[1]) des Salzes einen positiven Wert, so wird sich bei Erhöhung der Temperatur das Gleichgewicht nach der Seite des ersten Systems (Salz + Wasser) verschieben: es wird sich Salz aus der Lösung abscheiden, die Löslichkeit nimmt bei Erhöhung der Temperatur ab.

Dieser Fall tritt z. B. beim Na_2SO_4 (Anhydrid) und den Calciumsalzen vieler organischer Säuren ein (vgl. S. 75).

Wird der Übergang des ersten Systems (Salz + Wasser) in das zweite (gesättigte Lösung) von einer Wärmeabsorption begleitet, so wird die Löslichkeit des betreffenden Salzes bei erhöhter Temperatur zunehmen, wie es wohl bei der grössten Zahl der Salze der Fall ist, z. B. beim Glaubersalz, Kaliumnitrat u. s. w., während die Löslichkeit sich bei Temperaturerhöhung nicht ändert, wenn die Wärmetönung bei dem Übergang Null ist. Letzteres ist annähernd beim Chlornatrium der Fall.

Dass das Gleichgewicht:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O,$$

wie bereits früher mitgeteilt wurde (vgl. S. 52) bei Temperaturerhöhung nicht verschoben wird, findet nun seine Erklärung in der Thatsache, dass die Wärmetönung bei dieser Umwandlung gleich Null ist.

---

[1]) Es handelt sich hier um die Lösungswärme, welche auftritt, wenn ein Mol Salz sich in der bei der Versuchstemperatur nahezu gesättigten Lösung auflöst, d. h. um die Wärmetönung, welche man die „theoretische Lösungswärme" des Salzes nennt zur Unterscheidung von derjenigen, welche eintritt, wenn ein Mol Salz sich in reinem Wasser löst. Letztere nennt man die „Lösungswärme" des Salzes.

Achter Vortrag.

Die Flüssigkeitsreibung.

Da diese Eigenschaft der Flüssigkeiten auch für den Physiologen von Bedeutung ist, wie Untersuchungen aus der letzten Zeit wieder aufs neue beweisen, so möchte ich auch bei den Erscheinungen, welche in dieses Gebiet gehören, einen Augenblick mit Ihnen verweilen.

Soll die Form einer Flüssigkeit geändert werden, oder eine Verschiebung der Teilchen einer Flüssigkeit gegeneinander stattfinden, so erfordert dieses eine Arbeitsleistung, da die Teilchen der Flüssigkeit in eigentümlicher Weise aneinander haften und diese Kraft (innere Reibung, Viskosität, Zähigkeit, Transpiration) überwunden werden muss, damit die Formveränderung, resp. Bewegung zustandekommen kann.

Die Gesetze, welche die Bewegung der Flüssigkeiten in Röhren beherrschen, sind zuerst zu praktischen Zwecken ausführlich studiert worden, und zwar von dem Ingenieur Hagen[1]) (1839) und dem Arzte Poiseuille[2]). Letzterer verfolgte dabei den Zweck, die Strömung des Blutes im Tierkörper (Hämodynamik) näher kennen zu lernen; wie in dem Zeitalter der Iatrochemie physikalisch-chemische Arbeiten fast ausschliesslich in Verbindung mit der Medizin ausgeführt wurden, so sehen wir hier die Wechselwirkung zwischen dem praktischen Leben und der Wissenschaft wiederum deutlich zu Tage treten.

Die von Hagen und Poiseuille auf empirischem Wege gefundenen Gesetze wurden später von Stokes[3]) theoretisch hergeleitet und bestätigt.

Es ergab sich, dass, wenn eine Flüssigkeit durch eine lange, enge cylindrische Röhre strömt, deren Wand sie benetzt, das Volum (V) der in der Zeiteinheit ausfliessenden Flüssigkeit durch folgenden Ausdruck

---

[1]) Poggendorffs Annalen **46**, 437 (1839).

[2]) Annales de Chimie et de Physique (3) **7**, 50 (1843); (3) **21**, 76 (1847).

[3]) Cambridge philosophical Transactions (3) **8**, 304 (1847).

dargestellt werden kann:

$$V = \frac{\pi D r^4}{8 l \eta} \qquad (1).$$

Hierin ist $\pi = 3{\cdot}1415\ldots$, D der Druck, unter welchem die Flüssigkeit ausströmt, r der Radius des Rohres, l die Länge desselben und η eine Konstante für die betreffende Flüssigkeit, welche von der Temperatur abhängt, und welche man den Koëffizienten der inneren Reibung (Viskositätskoëffizient) nennt.

Dieser Koëffizient ist gleich der Arbeit, welche erfordert wird, um zwei Flüssigkeitsflächen von 1 qcm Oberfläche in einer Sekunde einander parallel um ebensoviel zu verschieben, als ihre Entfernung beträgt.

Lösen wir (1) nach η auf, so finden wir:

$$\eta = \frac{\pi D r^4}{8 l V}. \qquad (2)$$

Je grösser η ist, um so visköser nennen wir die betreffende Flüssigkeit, um so grösser ist ihre Zähigkeit. Wollte man nach obiger Gleichung η bestimmen, so hätte man die betreffende Flüssigkeit unter einem bestimmten Drucke (D) durch ein Rohr strömen zu lassen, dessen Radius (r) und Länge (l) mit grosser Genauigkeit bestimmt wären, und hätte dann die pro Sekunde ausströmende Flüssigkeitsmenge V zu messen.

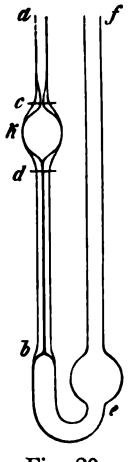


Fig. 20.

Derartige Bestimmungen sind nun thatsächlich ausgeführt worden; indes ist die genaue Ermittelung des Röhrenradius keineswegs eine leichte Arbeit, und da der Reibungskoëffizient der vierten Potenz des Röhrenradius proportional ist, wird ein geringer Fehler in der Bestimmung von r einen erheblichen Fehler in dem Werte von η bedingen.

In vielen Fällen begnügt man sich deshalb mit der Bestimmung der sogenannten relativen Viskosität, d. h. man stellt das Verhältnis zwischen dem Reibungskoëffizienten der betreffenden Flüssigkeit und demjenigen des Wassers bei der nämlichen Temperatur fest.

Die Benutzung des einfachen Viskosimeters von Ostwald (Fig. 20) führt dann bequem zum Ziel. Die Kapillare db, durch welche die Flüssigkeit ausströmt, steht mit den Kugeln k und e in Verbindung. Man bringt ein mit einer kleinen Pipette abgemessenes Volum Wasser (2 bis 3 ccm) in die Kugel e und saugt bei a, so dass k sich füllt, und das

Wasser bis oberhalb des Striches c, welcher sich auf der Glaswand befindet, ansteigt. Jetzt lässt man die Flüssigkeit durch db ausströmen; man notiert mittels eines Chronometers (in $^1/_5$ Sekunden geteilt) die Zeitpunkte, an welchen die Oberfläche der Flüssigkeit durch die Striche c und d tritt. Während des Versuchs ist der ganze Apparat im Thermostaten untergebracht, da die Viskosität mit der Temperatur veränderlich ist, und zwar pro Grad Temperaturerhöhung etwa 2% abnimmt. Sodann wiederholt man den Versuch mit der Flüssigkeit, deren Viskosität man bestimmen will.

Zu bemerken ist hierbei noch, dass das Wasser (resp. die Flüssigkeit) nicht unter konstantem Druck ausgeströmt ist; derselbe nimmt während des Ausflusses stets ab, doch lässt sich dieses in Rechnung bringen.

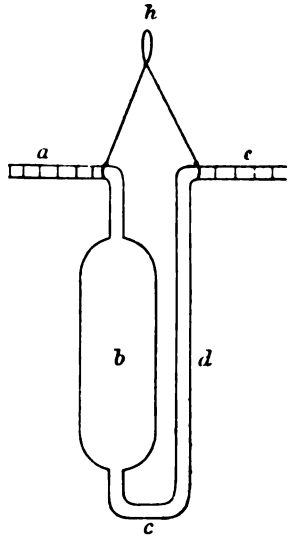


Fig. 21.

Die Berechnung, auf welche wir hier nicht näher eingehen können, ergiebt nun folgendes.

Nennen wir die Zeit, welche das Wasser gebrauchte, um von c bis d zu fallen, t_0, und ist s_0 das spezifische Gewicht des Wassers bei der Versuchstemperatur, η_0 der Reibungskoëffizient des Wassers bei dieser Temperatur, und sind die betreffenden Werte für die Flüssigkeit, deren Viskosität wir bestimmen wollen, gleich t, s und η, so ist:

$$\eta : \eta_0 = st : s_0 t_0$$

oder:

$$\eta = \eta_0 \frac{st}{s_0 t_0}.$$

Setzen wir den Reibungskoëffizienten des Wassers bei der Versuchstemperatur gleich eins (wir können dieses thun, da wir doch nur bestimmen wollen, wieviel Male die Viskosität der Flüssigkeit grösser ist, als diejenige des Wassers bei derselben Temperatur), so ist:

$$\eta = \frac{st}{s_0 t_0}.$$

Neben den Ausströmungszeiten haben wir also zur Berechnung von η das spezifische Gewicht des Wassers und der betreffenden Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur zu bestimmen.

Der nebenstehend (Fig. 21) abgebildete Apparat, ein etwas modifiziertes Pyknometer nach Sprengel-Ostwald[1]) kann hierfür benutzt werden.

---

[1]) Den Hinweis auf diese von J. F. Eijkman [Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas **13**, 24 (1894)] stammende Abänderung verdanke ich Herrn Prof. Holleman in Groningen. Vgl. auch Holleman, Recueil **19**, 85 (1900).

Der Teil *b* fasst 5—20 ccm. Die Kapillarröhrchen *a* und *e* besitzen überall denselben Durchmesser. Man taucht *a* in die Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht bestimmt werden soll, und saugt bei *e*. Hat die Füllung stattgefunden, so hängt man den Apparat in einen Thermostaten und liest, nachdem die Temperatur sich ausgeglichen hat, an der Skala, welche halbe Millimeter angiebt, den Stand der Flüssigkeit in *a* und *e* ab. Hat man nun ein- für allemal das Volum von 1 cm der Teilungen durch Wägung mit Wasser bestimmt, so ist das Volum der Flüssigkeit im Pyknometer bekannt[1]; nachdem nun ferner durch Wägung das Gewicht derselben bestimmt worden ist, lässt sich das spezifische Gewicht in bekannter Weise berechnen.

Die nachstehende Tabelle kann Ihnen von der Viskosität einiger reiner Stoffe eine Vorstellung geben. Setzen wir die Viskosität des Wassers gleich eins, so ist bei derselben Temperatur diejenige von:

Methylalkohol	= 0·63
Äthylalkohol	= 1·19
Äthylacetat	= 0·55
Essigsäure	= 1·28

Obwohl nun die zahlreichen Untersuchungen, welche seit Hagen und Poiseuilles Arbeiten in dieser Richtung ausgeführt worden sind, nur wenig allgemeine Gesichtspunkte eröffnet haben, so sind doch von Arrhenius[2]) einige einfache Beziehungen zwischen dem Gehalte verdünnter Lösungen an indifferenten Stoffen und deren relativen Reibungskoëffizienten gefunden worden.

Dabei hat sich die eigentümliche Thatsache herausgestellt, dass fast alle wässerigen Lösungen der untersuchten Stoffe einen grösseren Reibungskoëffizienten besitzen wie das Wasser selbst, während viele der gelösten Substanzen in reinem Zustande einen geringeren Reibungskoëffizienten besitzen als Wasser. So besitzt beispielsweise eine wässerige Lösung des so leichtbeweglichen Schwefeläthers eine grössere Viskosität als das viel weniger bewegliche Wasser.

Obwohl, wie wir bereits oben bemerkt haben, die Studien Poiseuilles ursprünglich die Lösung physiologischer Probleme bezweckten, wurden Untersuchungen über die innere Reibung tierischer Flüssigkeiten erst

---

[1]) Bei leicht flüchtigen Stoffen gewährt diese Einrichtung den grossen Vorteil, dass die Verdampfung langsam stattfindet, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Flüssigkeit nicht zu nahe am Ende der Kapillaren steht.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem 1, 285 (1887); Reyher, ibid. 2, 744 (1888); Wagner, ibid. 5, 31 (1890); Kanitz, ibid. 22, 336 (1897); Euler, ibid. 25, 536 (1898).

viel später wieder aufgenommen, und zwar von Haro[1]), Ewald[2]) und Lewy[3]). Diese Messungen wurden aber alle mit defibriniertem Blute ausgeführt und gestatten somit ohne weiteres nicht, einen Schluss zu ziehen auf die Viskosität des unveränderten lebenden Blutes.

Hürthle und Opitz[4]) haben nun vor kurzem sehr sorgfältige Versuche über die Viskosität des Blutes verschiedener Tiere ausgeführt. Die Bestimmungen wurden bei 37° vorgenommen; die gewöhnlichen Methoden glaubten sie nicht anwenden zu können, da das Blut bereits kurze Zeit (einige Minuten), nachdem es den Organismus verlassen hat, gewisse Umsetzungen erleidet, welche einen bedeutenden Einfluss auf die Viskosität ausüben.

Zur Umgehung der hieraus entstehenden Schwierigkeiten brachten sie die Ausströmungskapillare direkt mit der Carotis des Versuchstieres in Verbindung, und benutzten den pulsierenden Blutdruck als den Druck, unter welchem die Ausströmung stattfand. Vorversuche hatten nämlich ergeben, dass die Poiseuillesche Formel auch unter diesen Bedingungen ihre Gültigkeit behält. Den sehr komplizierten Apparat, welchen sie für diesen Zweck konstruierten, wollen wir hier nicht näher beschreiben, doch wollen wir darauf hinweisen, dass es vor wenigen Monaten Hirsch und Beck[5]) gelungen ist, das nämliche Problem experimentell zu behandeln unter Verwendung einer etwas modifizierten Form des Ostwaldschen Viskosimeters. Dadurch hat das ganze Verfahren bedeutend an Einfachheit gewonnen, und es erscheint die allgemeinere Benutzung dieses Viskosimeters als klinisches Instrument nicht ausgeschlossen, wenn einmal die Beziehungen zwischen der Viskosität des Blutes (resp. anderer tierischer Flüssigkeiten) und anderen Eigenschaften desselben näher studiert sein werden.

Hirsch und Beck haben mit dem lebenden Blute des Menschen experimentiert, und zwar bei 38°, d. i. also in der Nähe der normalen Körpertemperatur. Der Apparat (Fig. 22) besteht aus dem Handgebläse *A*, dem Chlorcalciumrohr *B*, der Druckflasche *C*, dem offenen Manometer *D*, dem Thermostaten *E* und dem Viskosimeter *F*. Die Druckflasche ist zum Schutze gegen Strahlung in Filz eingenäht, das Manometer der grösseren Empfindlichkeit halber mit Benzol, das man durch einen organischen Farbstoff deutlich färbt, gefüllt. Als Thermostat kann

---

[1]) Compt. rend. **83**, 696 (1876).

[2]) Dubois-Reymonds Archiv, Physiolog. Abt. 1877, 208 und 1878, 536.

[3]) Pflügers Archiv **65**, 447 (1896). [4]) Ibid. **82**, 415 (1900).

[5]) Deutsches Archiv für klin. Medizin **69**, 503 (1901), wo sich Angaben über die ältere Litteratur auf hämodynamischem Gebiete finden.

der in Fig. 1 (S. 7) abgebildete Apparat benutzt werden. Das etwas abgeänderte Ostwaldsche Viskosimeter ist in Fig. 23 abgebildet. Die leichte Gerinnbarkeit des Blutes erfordert ein schnelles Füllen desselben. Es ist deshalb das Verschlussrohr *V* durch einen Schliff bei *S* eingepasst. Das Grössenverhältnis des *U*-förmigen Teiles zu der oberen Erweiterung *G* ist ein solches, dass die Blutmenge für den Versuch eine genügend grosse ist, sowie deren Oberfläche mit dem Beginn der kugelförmigen Erweiterung bei *M* abschneidet. Der Inhalt des Gefässes *G* beträgt etwa $^1/_2$ ccm, die Durchmesser der verschiedenen Kapillaren schwanken zwischen 0·25 bis 0·35 mm. Es ist für lotrechte Aufstellung des Apparates Sorge zu tragen.

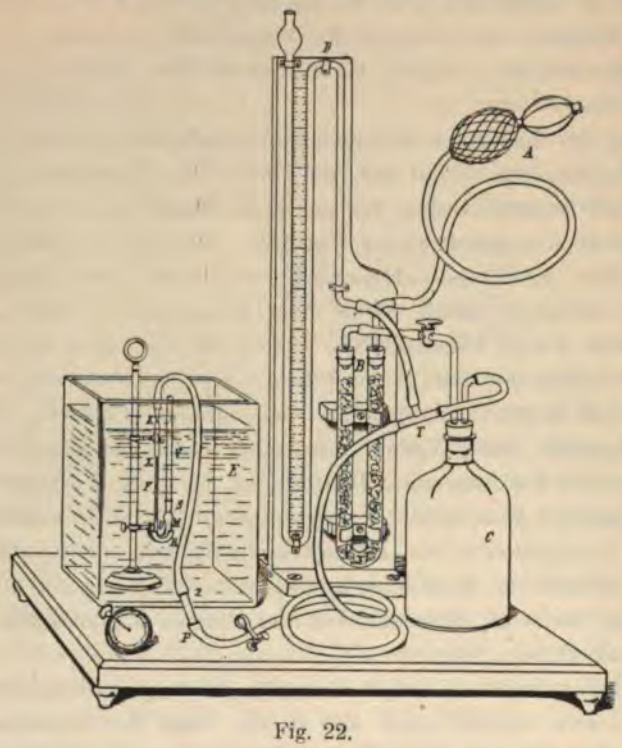


Fig. 22.

Der Versuch wird nun in folgender Weise ausgeführt: Nachdem man die Schlauchverbindungen bei *P* gelöst und den nach dem *T*-Rohr führenden Arm mittels eines Quetschhahnes geschlossen hat, stellt man sich einen gewünschten Druck von etwa 400 mm Wasser = 452 mm Benzol (spezifisches Gewicht 0·88) her. Hierauf stellt man den Thermostaten auf die Temperatur von 38° ein.

Das mit dem Stativ und dem Saugstück *Z* verbundene Viskosimeter befindet sich in einem Luftbad von der nämlichen Temperatur. Der Schliff des abgehobenen Verschlussrohres ist leicht eingefettet und liegt dasselbe zur Verfügung bereit.

Durch einen kleinen Hautschnitt wird nun am Unterarm eine Vene freigelegt und in dasselbe behufs Entnahme des Blutes die Glas-

kapillare von der auf S. 94 stehenden Form (Fig. 24) eingeführt. Nachdem man die ersten Teile hat abtropfen lassen, lässt man das Blut in den *U*-förmigen Teil in der oben erwähnten Menge abfliessen, setzt das Verschlussrohr auf und stellt den Apparat in den Thermostaten. Man saugt nun an, bis eine Strecke oberhalb der Marke X, verbindet das Saugstück mit der zur Druckflasche führenden Leitung, öffnet mit der einen Hand den Quetschhahn und drückt mit der anderen auf die bereit gehaltene $^1/_5$-Sekundenuhr, sowie die Oberfläche des Blutes die Marke X passiert. Beim Passieren der unteren Marke X_1 drückt man wieder auf die Uhr, indem man gleichzeitig den Quetschhahn schliessen lässt, notiert die abgelesene Zeit, versichert sich schnell, ob der Druck konstant geblieben ist, und saugt wiederum zum Zweck einer weiteren Messung an. Mit derselben Menge Blut lassen sich auf diese Weise 2—6 Bestimmungen ausführen. Gereinigt wird der Apparat durch Ausspülen mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung und Nachspülen mit destilliertem Wasser, worauf er in einem Trockenschrank getrocknet wird.

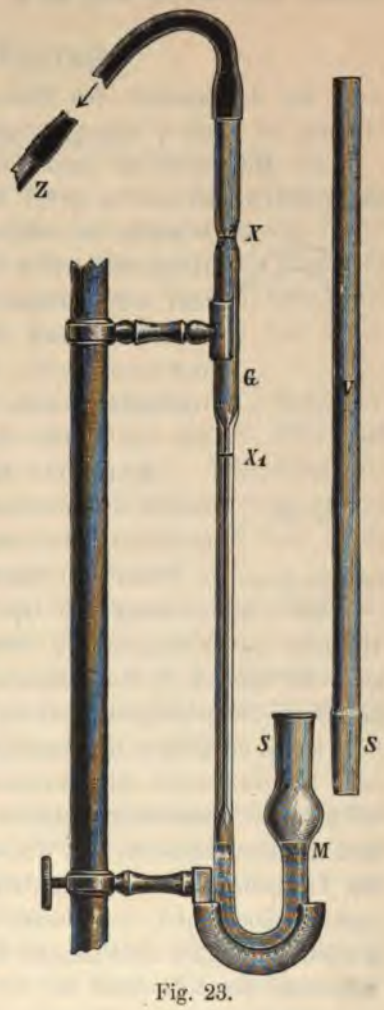


Fig. 23.

Zur Berechnung der relativen Viskosität des Blutes (η), bezogen auf Wasser von 38°, müsste nun (vgl. S. 89) noch das spezifische Gewicht des Blutes (s), sowie dasjenige des Wassers bei 38° und die Ausflusszeit des letzteren bei dieser Temperatur ermittelt werden.

Zur Umgehung der Schwierigkeiten, welche die Bestimmung des spezifischen Gewichts des zu jedem Versuche verwendeten Blutes mit sich führen würde, ermitteln nun Hirsch und Beck, wenn es sich nicht um sehr grosse Genauigkeit handelt, für ihren Apparat ein für allemal die Ausflusszeit (t_0) bei 38° einer Flüssigkeit, deren spezifisches

Gewicht (s_0) ungefähr gleich derjenigen des Blutes ist. Sie benutzen Anilin. Ist die relative Viskosität des Anilins bei dieser Temperatur, bezogen auf Wasser bei 38°, im Ostwaldschen Viskosimeter bestimmt worden, und hat sie sich zu η_0 ergeben, so ist (da $s = s_0$),

$$\eta = \eta_0 \frac{t}{t_0},$$

wo t die Ausflusszeit des Blutes bei Benutzung ihres Apparates ist. Hieraus ist dann η sofort berechenbar.

Als Mittelwert für menschliches Blut (spezifisches Gewicht 1·045 bis 1·055) ergab sich $\eta = 5{,}1$ bei 38°, wenn man die Viskosität des Wassers bei dieser Temperatur gleich eins setzt. Für Hundeblut wurde bei derselben Temperatur 4·7, für Katzenblut 4·2 gefunden (Hürthle und Opitz). Zu grossen Wert darf man diesen Zahlen indes nicht beilegen, da sich herausstellte, dass nicht nur individuelle Unterschiede vorhanden waren, sondern dass auch die Art der Nahrung bei den Tieren einen deutlichen Einfluss ausübt.

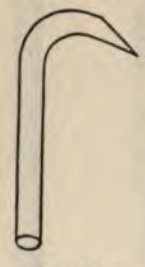


Fig. 24.

Haro und Ewald hatten gefunden, dass die Viskosität des (defibrinierten) Blutes bei Temperaturerhöhung abnimmt, während Lewy angiebt, dass sie von 27—45° nahezu konstant bleibt und dann schnell abnimmt.

Die Untersuchung von Opitz ergab indes, dass zwischen 15 und 40 Grad die Viskosität bei Temperatursteigerung abnimmt (wie dieses auch bei einfachen Flüssigkeiten der Fall ist), dass aber die Abnahme pro Grad Temperaturunterschied nahezu konstant ist.

Einen derartigen regelmässigen Verlauf findet man nun beim Wasser oder bei wässerigen Salzlösungen nicht; bei diesen nimmt die Viskosität bei höherer Temperatur schneller ab als bei niederer. Da nun das Serum sich in dieser Hinsicht wie Wasser verhält, ist die regelmässige Abnahme der Viskosität des Blutes der Gegenwart der festen Substanzen im Blute zuzuschreiben, und zwar derart, dass dieselben bei Temperaturerhöhung gewisse (bis dahin unbekannte) Änderungen erleiden, welche die schnelle Abnahme der Viskosität des Serums teilweise kompensieren.

Manch wichtiges Problem, wie z. B. die Frage, welche Beziehungen zwischen der Viskosität des Blutes und der Nierensekretion bestehen, ist jetzt, wo die grössten experimentellen Schwierigkeiten überwunden sind, dem Versuch zugänglich geworden[1]).

[1]) Vgl. Gottlieb und Magnus, Arch. f. experimentelle Pathologie und Pharmakologie 1900. Jacoby, Vortrag in der mediz. Gesellsch. zu Göttingen, 10. Jan. 1901. Referat Deutsche med. Wochenschr. **27** (1901), Vereinsbeilage S. 63.

Neunter Vortrag.

Der osmotische Druck.

Bringt man in ein Gefäss eine Salzlösung[1]) und schichtet vorsichtig reines Wasser darauf, so findet man, wenn das ganze während einiger Zeit sich selbst überlassen gewesen ist, dass das Salz sich durch die ganze Flüssigkeit verteilt hat; die Bewegung des gelösten Stoffes (hier des Salzes) hört erst dann auf, wenn derselbe (das Salz) sich in der Flüssigkeit gleichmässig verteilt hat.

Die hier beschriebene Erscheinung, die Bewegung der Teilchen des gelösten Stoffes von Stellen höherer Konzentration in der Flüssigkeit nach Stellen niedrigerer Konzentration nennt man bekanntlich die Diffusion des Stoffes. Wir werden später den Diffusionserscheinungen noch näher treten; hier fragen wir uns in erster Linie: Welche ist die Ursache der Diffusion, wie kommt dieselbe zustande?

Gilt es, die Bewegung der gelösten Substanz in der Flüssigkeit sichtbar zu machen, so können wir diesen Zweck erreichen, indem wir die Orte höherer Konzentration von denjenigen niederer Konzentration trennen, und zwar mittels einer Wand, welche wohl der Flüssigkeit, jedoch nicht der gelösten Substanz den Durchgang gestattet. Eine solche Wand nennt man semipermeabel.

Die gelöste Substanz wird nun durch diese Wand an ihrer Bewegung durch die Flüssigkeit behindert werden und infolgedessen einen Druck auf dieselbe ausüben: diesen Druck nennen wir den osmotischen (von $\omega\acute{\imath}\vartheta\acute{\epsilon}\omega$ = durchtreiben) Druck der Lösung.

Die ersten Beobachtungen auf diesem Gebiet rühren bereits von Nollet[2]) (1754) her, welcher eine tierische Blase als semipermeabele Wand benutzte. Er füllte ein Glas, dessen Boden aus einer Blase bestand, mit Weingeist und fand, dass Wasser durch die Blase in den Alkohol wanderte, so wie er das Glas in reines Wasser tauchte. Ist das

[1]) Wenn hier und in der Folge der Kürze halber von Salz und Wasser (Salzlösung) gesprochen wird, so ist damit mehr allgemein ein beliebiger Stoff gemeint, welcher in der betreffenden Flüssigkeit gelöst ist.

[2]) Leçons de physique expérimentale, Amsterdam 1754.

Glas von oben geschlossen, so platzt die Blase nach einiger Zeit infolge des entwickelten Druckes.

Auch die Bedeutung, welche den Diffusionserscheinungen im tierischen Organismus zukommt, wurde bereits von Nollet erkannt, doch förderten seine Versuche, sowie diejenigen der Physiologen, welche sich bis um die Mitte des neunzehnten Jahrhunderts mit derartigen Erscheinungen befassten, keine allgemeinen Gesichtspunkte zu Tage[1]).

Praktische Methoden zur Darstellung semipermeabler Wände brachte Moritz Traube, der berühmte Weinhändler und Chemiker, in seinen „Experimenten zur Theorie der Zellenbildung und Endosmose[2]) (1867), doch wurden die ersten quantitativen osmotischen Messungen zuerst von Pfeffer in seinen „Osmotischen Untersuchungen“ (1877) beschrieben[3]). Diesem gelang es, den wenig widerstandsfähigen semipermeabelen Wänden von Traube, den sog. „Niederschlagsmembranen“, eine feste Unterlage zu geben.

Solch eine Membran lässt sich folgenderweise darstellen: Eine Pasteur-Chamberlandsche Filterkerze wird mittels einer Laubsäge in zwei gleiche Teile zerlegt. Der in dieser Weise entstandene kleine Thoncylinder wird mittels eines durchbohrten Kautschukpfropfens geschlossen, nachdem man durch die Bohrung ein Glasrohr gesteckt hat. Man taucht den Cylinder in verdünnte Salzsäure ein und saugt diese Flüssigkeit mit der Wasserluftpumpe einige Zeit durch die Poren, zwecks Entfernung kleiner Stäubchen von Kaolin, welche dieselben verstopfen könnten. Sodann spült man in gleicher Weise reines Wasser nach.

Ein Becherglas wird nun mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz (139 g pro Liter) gefüllt; in diese Lösung taucht man den Cylinder ein und saugt die Lösung durch die Wand hindurch. Nachdem man denselben nun ferner mit Wasser abgespült hat, bringt man ihn in ein zweites Glas, in welchem sich eine Kupfersulfatlösung (249 g des Salzes pro Liter) befindet, dafür Sorge tragend, dass auch das Innere mit der Lösung gefüllt ist.

In der Wand der Kerze entsteht nun eine Schicht von Ferrocyankupfer [$2\,CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_2Fe(CN)_6 + 2\,K_2SO_4$]; dieser Niederschlag von Ferrocyankupfer bildet die semipermeabele

---

[1]) Siehe die ältere Litteratur über diesen Gegenstand bei Vierordt, Archiv für physiologische Heilkunde von Roser und Wunderlich 5, 479 (1846). Auch Jagielsky, Programm des Gymnasiums Trzemeszno 1859.

[2]) Archiv f. Anatomie und Physiologie 87, 1867. Siehe auch: Gesammelte Abhandlungen von Moritz Traube, Berlin 1899. 200—206; 213—217.

[3]) Leipzig 1877.

Niederschlagsmembran, welche permeabel ist für Wasser, impermeabel dagegen für Salze. — Wir wollen indes schon sofort an dieser Stelle bemerken, dass letzteres nicht streng wahr ist. Von den meisten Salzen wandert stets ein gewisser Betrag durch diese Wand hindurch[1]), nur für die „Membranogene", in diesem Falle also für das Blutlaugensalz und für das Kupfersulfat, ist die Membran undurchlässig.

Viele andere Lösungen können zur Bildung einer derartigen Membran verwendet werden, wie z. B. Ferrocyankalium mit einem Zinksalz: dann besteht die semipermeabele Wand aus Ferrocyanzink.

Auch Membranen aus Berlinerblau oder Calciumphosphat sind von Pfeffer benutzt worden; die besten Resultate werden indes mit Ferrocyankupfer erzielt.

Bringen wir eine Zuckerlösung in die in dieser Weise hergerichtete Zelle C (Fig. 25) und verschliessen dieselbe vermittelst des Pfropfens S, welcher von dem Steigerohr AB durchsetzt wird, so wird, wenn wir C in reines Wasser eintauchen, der Zucker von den Stellen höherer Konzentration (der Lösung) nach denjenigen geringerer Konzentration (dem Wasser ausserhalb der Zelle) sich zu bewegen bestrebt sein.

Dieser Bewegung widersetzt sich indes die semipermeabele Membran, und infolgedessen wird der Zucker einen Druck auf die Membran ausüben. Da diese Wand aber starr ist, dem Drucke Widerstand leistet, so wird auf die Lösung eine Zugkraft ausgeübt werden, welche dieselbe zu verdünnen strebt. Dieses kann nun geschehen, indem die Lösung in das Steigrohr tritt, und das Wasser aus G durch die Membran in die Zelle einströmt und die Lösung verdünnt.. Dieser Vorgang wird so lange stattfinden, bis der in AB entstandene hydrostatische Druck weiteres Eindringen von Wasser verhindert. Ist Gleichgewicht eingetreten, dann ist dieser hydrostatische Druck gleich dem osmotischen Druck der Lösung.

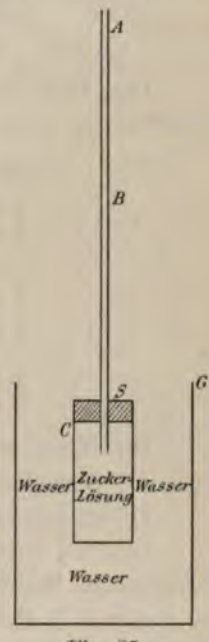


Fig. 25.

Umgekehrt aber lässt letzterer sich messen, indem man den hydrostatischen Druck ermittelt, welcher herrscht, wenn das Gleichgewicht eingetreten ist.

[1]) Vgl. Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 699 (1892), wo sich Litteraturangabe findet. Vgl. auch Naccari, Rendiconti della Accademia dei Lincei, **6**, 25 (1897). Ponsot, Bulletin de la Société chimique de Paris (3) **69**, 9 (1895); Flusin, Compt. rend. **131**, 1308 (1900); **132**, 1110 (1901).

Pfeffer hat nun den osmotischen Druck von Zuckerlösungen verschiedener Konzentration mittels eines Quecksilbermanometers gemessen und gelangte mit jenem Osmometer zu folgenden Werten:

Temperatur etwa 14°.

g Zucker pro 100 g Wasser	Osmotischer Druck in mm Quecksilber
1·0	535
2·0	1016
2·74	1518
4·0	2082
6·0	3075

Den Einfluss der Temperatur auf den osmotischen Druck studierte Pfeffer an einer einprozentigen Zuckerlösung.

Temperatur	Osmotischer Druck in mm Quecksilber
14·2°	510
32·0	544
6·8	505
13·7	525
22·0	548
15·5	520
36·0	567

Die Werte, welche durch Klammern verbunden sind, wurden jedesmal mit demselben Osmometer erhalten.

Es handelt sich hier also um ganz bedeutende Drucke[1]).

Das von Pfeffer ausschliesslich für pflanzenphysiologische Zwecke gesammelte Material lag etwa während acht Jahren aufgespeichert, als es von van't Hoff bei der Aufstellung seiner Theorie des osmotischen Druckes herangezogen wurde. Diese wurde in einer Abhandlung: „Lois de l'Equilibre chimique dans l'État dilué, gazeux ou dissous", der schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm[2]) mitgeteilt, später in etwas abgeänderter Form unter dem Titel: „Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen", in der Zeitschrift für physikalische Chemie[3]) veröffentlicht.

In diesen Abhandlungen leitet van't Hoff auf thermodynamischem Wege folgendes Gesetz her:

---

[1]) Vgl. Errera, Sur la Myriotonie, Bulletins de l'Académie Royale de Belgique Nr. 3, 1901. Citat nach Separatabdruck.

[2]) Kongl. Svensk. Vetenskaps-Akademiens Handlingar **21**, 17 (1886). Deutsch von G. Bredig. Ostwalds Klassiker d. exakten Wissenschaften Nr. 110, Leipzig 1900.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 481 (1887).

In verdünnten Lösungen ist bei konstanter Temperatur der osmotische Druck der Konzentration des gelösten Stoffes proportional. (Gesetz von Boyle-van't Hoff). Dieses Gesetz ist das Analogon des Boyleschen Gesetzes für verdünnte Gase, welches aussagt, dass bei konstanter Temperatur der (Gas)druck eines Gases der Konzentration desselben proportional ist[1]).

Zur Prüfung dieses Gesetzes auf seine Richtigkeit benutzte van't Hoff die Messungen von Pfeffer; hierbei ist indes zu beachten, dass die Temperaturen, bei welchen Pfeffer seine Beobachtungen angestellt hatte, nicht völlig konstant waren, sondern zwischen 13·2 und 16·1° schwankten.

Nachstehende Tabelle zeigt, inwiefern die Messungen sich dem oben gegebenen Gesetze fügen:

C (Konzentration der Lösung)	P Osmotischer Druck in mm Quecks.	$\frac{P}{C}$ = konstans
1·0%	535	535
2·0	1016	508
2·74	1518	554
4·0	2082	521
6·0	3075	513

Es bleibt thatsächlich das Verhältnis $\frac{P}{C}$, welches der Theorie nach einen konstanten Wert haben soll, annähernd konstant, d. h. dass z. B. Verdoppelung der Konzentration eine Verdoppelung des osmotischen Druckes herbeiführt.

Nachdem hier nun eine so deutlich ausgesprochene Analogie zwischen dem osmotischen Druck einer verdünnten Lösung und dem Gasdrucke verdünnter Gase aufgefunden worden war, lag es auf der Hand, zu untersuchen, ob auf diesem Gebiete auch ein dem Gay-Lussacschen analoges Gesetz herrschte.

Für verdünnte Gase lässt sich dieses folgenderweise aussprechen:

Bei konstantem Volum nimmt der Gasdruck einer bestimmten Gewichtsmenge eines Gases proportional der Temperatur zu.

Setzen wir den Ausdehnungskoëffizienten der Gase $\left(\frac{1}{273}\right)$ gleich α, so ist bei $t°$ nach Gay-Lussac:

$$P_t = P_0 (1 + \alpha t), \qquad (1)$$

wo P_t und P_0 den Druck des Gases bei den Temperaturen $t°$ und 0° vorstellt.

Rechnen wir die Temperaturen nach der absoluten Temperaturskala, also von $-273°$ als Nullpunkt an, so ist die absolute Temperatur T, welche mit $t°$ korrespondiert:

$$T = t + 273,$$
$$t = T - 273,$$

[1]) Man beachte, dass die Konzentration dem Volum der Masseneinheit verkehrt proportional ist.

$$1 + \alpha t = 1 + \frac{1}{273}(T - 273),$$

$$1 + \alpha t = \frac{T}{273}.$$

Dann nimmt die Gleichung (1) folgende Form an:

$$P_t = P_0 \frac{T}{273}.$$

Das Gay-Lussacsche Gesetz lässt sich also auch folgendermassen aussprechen: Bei konstantem Volum ist der Druck eines Gases der absoluten Temperatur proportional. Auch diese Form des Gesetzes wird häufig benutzt.

Thatsächlich konnte van't Hoff ein dergleichen analoges Gesetz auch für verdünnte Lösungen herleiten und fand es, wie wir sehen werden, durch Pfeffers Messungen bestätigt. Das Gesetz lautet hier: Bei konstantem Volum nimmt der osmotische Druck verdünnter Lösungen proportional der Temperatur zu, oder auch: der osmotische Druck verdünnter Lösungen ist der absoluten Temperatur proportional. (Gesetz von Gay-Lussac-van't Hoff.)

Ist somit der osmotische Druck P_0 bei 0° bestimmt worden, so berechnet sich derselbe bei $t°$ nach der Gleichung $P_t = P_0(1 + \frac{1}{273}t)$.

Nachstehende Tabelle enthält einige Messungen von Pfeffer und die dazu gehörige Berechnung van't Hoffs:

	Druck in mm Quecks.	Temperatur	Temperatur	Druck beob.	Druck ber.
Natriumtartrat	1564	36·6°	13·3°	1432	1443
	983	37·3	13·3	908	907
Rohrzucker	544	32·0	14·15	510	512
	567	36·0	15·5	521	529

Auch das für verdünnte Gase geltende Gesetz von Avogadro: Bei gleichem Druck und derselben Temperatur befindet sich im gleichen Volum aller Gase dieselbe Anzahl Molekeln, lässt sich auf verdünnte Lösungen übertragen und nimmt dann folgende Form an:

Bei gleichem osmotischen Druck und derselben Temperatur befindet sich im gleichen Volum aller verdünnter Lösungen dieselbe Anzahl Molekeln. (Gesetz von Avogadro-van't Hoff.)

Ausserdem aber konnte nachgewiesen werden, dass diese Molekelzahl gleich derjenigen ist, welche bei demselben Druck und derselben Temperatur in demselben Volum eines Gases enthalten ist.

Das dahin erweiterte Gesetz lässt sich nun für verdünnte Lösungen in folgende Form bringen: Der osmotische Druck einer bestimmten Gewichtsmenge gelösten Stoffes ist gleich dem Gasdrucke, welchen der

Stoff ausüben würde, falls derselbe sich im Gaszustande in demselben Volum befände, welches seine Lösung einnimmt.

Auch dieses Gesetz konnte von van't Hoff an Pfeffers Messungen geprüft werden. Die nachstehende Tabelle enthält die diesbezüglichen Daten.

Unter P_o stehen die an einer einprozentigen Zuckerlösung beobachteten osmotischen Drucke (in Atmosphären), unter P_g die Drucke, welche dieselbe Menge Zucker (1 g) in Gasform bei der zugehörigen Temperatur ausüben würde, falls dieselbe sich in einem Volum, gleich demjenigen der Lösung, befände. Hierzu ist zu bemerken, dass 1 g Zucker + 100 g Wasser eine Lösung bilden, welche bei 0° ein Volum von 100·6 ccm besitzt.

Temperatur	P_o	P_g
6·8°	0·664	0·667
13·7	691	683
14·2	671	685
15·5	684	688
22·0	721	703
32·0	716	727
36·0	746	736

Während also z. B. bei 6·8° der osmotische Druck der einprozentigen Zuckerlösung in dem Pfefferschen Osmometer 0·664 Atm. betrug, liefert die Rechnung als Ergebnis, dass dieselbe Menge (1 g) Zucker in dem Volum, in welchem sie sich in der Lösung befindet (100·6 ccm), in Gasform einen Druck von 0·667 Atm. ausüben würde. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend, wenn man überlegt, wie schwierig es ist, vollkommene semipermeabele Membranen darzustellen (vgl. S. 97).

Wie ist nun die soeben gegebene Zahl 0·667 Atm. berechnet worden? Es gilt hier also die Beantwortung der Frage: welchen Druck würde 1 g Zucker, falls wir denselben bei 6·8° vergasen könnten, in Gasform ausüben, wenn das Volum des entstandenen Gases 100·6 ccm beträgt?

In erster Linie sei darauf hingewiesen, dass ein Mol eines beliebigen Gases bei 0° und 760 mm Druck ein Volum von 22·4 Litern einnimmt; dieser Wert ergiebt sich aus der Überlegung, dass 1 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 mm 0·09 g wiegt, und also ein Mol dieses Gases (= 2·016 g) unter diesen Verhältnissen ein Volum von $\frac{2 \cdot 016}{0 \cdot 09} = 22 \cdot 4$ Liter einnimmt. Da nun nach Avogadro, bei derselben Temperatur und demselben Drucke sich in demselben Volum gleichviel Molekeln befinden, so wird auch ein Mol eines jeden Gases (bei 0° und 760 mm) dieses Volum einnehmen.

Es würden also auch 342 g Zucker (das Molekulargewicht des Zuckers $C_{12}H_{22}O_{11}$ = 342) in Gasform bei 0° und 760 mm ein Volum von 22·4 Litern einnehmen. 1 g Zucker würde also bei 0° und 760 mm einen Raum von:

$$\frac{22{\cdot}4}{342}\text{ Litern} = \frac{22400}{342}\text{ ccm} = 65{\cdot}5\text{ ccm ausfüllen.}$$

Bringen wir dieses Volum auf 100·6 ccm, so lässt sich der zugehörige Druck (X) bei 0° nach dem Boyleschen Gesetze aus folgendem Ansatze berechnen:

$$100{\cdot}6 : 65{\cdot}5 = 1 : X.$$

$$X = \frac{65{\cdot}5}{100{\cdot}6} = 0{\cdot}651\text{ Atm.}$$

Der Gasdruck des Zuckers, falls derselbe bei $t°$ in Gasform bestände, würde somit sein: $0{\cdot}651\,(1 + \alpha t)$ Atm.,

wo α der Ausdehnungskoëffizient der Gase $= \frac{1}{273}$ ist.

Setzen wir nun $t = 6{\cdot}8$, so ergiebt sich dieser Druck zu 0·667 Atm., wie auch die Tabelle angiebt.

Wir haben vorhin bereits darauf hingewiesen, dass die Membranen des Pfefferschen Osmometers stets mehr oder weniger durchlässig sind für gelöste Stoffe; für genaue Messungen des osmotischen Druckes lassen sich dieselben deshalb nicht verwenden; hierzu kommt noch, dass die Niederschlagsmembranen höheren Drucken nicht Widerstand leisten, sondern schon verhältnismässig leicht zerreissen.

Die Methoden, welche man zu exakten Messungen benutzt, sind daher sämtlich indirekte.

In erster Linie wollen wir nun einige physiologische Methoden zur (indirekten) Messung osmotischer Drucke näher betrachten.

a. Bestimmung des osmotischen Druckes durch Plasmolyse[1]).

Lösungen, welche bei derselben Temperatur denselben osmotischen Druck besitzen, nennt man isosmotische oder isotonische Lösungen.

Die Methode der Plasmolyse, von Hugo de Vries[2]) angegeben, gestattet die Feststellung derjenigen Konzentration einer Lösung, welche denselben osmotischen Druck besitzt, wie der Zellsaft gewisser Pflanzenzellen, m. a. W., welche mit diesem Zellsaft isotonisch ist.

Wird nun für Lösungen von verschiedenen Stoffen diese Konzentration ermittelt, und zwar unter Benutzung desselben Pflanzengewebes, so wissen wir, dass die gefundenen Konzentrationen auch unter sich isotonisch sind, und die Ergebnisse werden unabhängig sein von den zufälligen Eigenschaften der verwendeten Pflanzenzellen.

---

[1]) Vgl. Fr. van Rysselberghe: Réaction osmotique des cellules végétales. Bruxelles 1899, wo sich Litteraturangabe findet.

[2]) Pringsheims Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik **14**, 27 (1884); dort werden noch zwei andere Verfahren, die sogen. Transportmethode und die Methode der Gewebespannung, beschrieben, auf welche wir hier nicht näher eingehen können. Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 415 (1888); **3**, 103 (1889).

Besonders Tradescantia discolor besitzt Zellen, welche sich zu diesen Zwecken besonders eignen; man benutzt hier die Oberhautzellen des Mittelnerven an der Blattunterseite.

Aus diesen macht man dünne tangentiale Schnitte, deren jeder einige Hunderte von lebenden Zellen enthält.

Bringt man diese Zellen in konzentrierte Salzlösungen, so zieht sich der Inhalt des Protoplasmas zusammen. Da die Zellwand ihre Form nicht ändert, zieht sich der Protoplasmainhalt zu einer rundlichen Masse zusammen, welche meistens mittels einiger Stränge mit der Zellwand in Verbindung bleibt, während der Zwischenraum zwischen dem körnigen und zuweilen gefärbten Protoplasma und der Zellenwand von der farblos durchsichtigen ausgetretenen Lösung ausgefüllt ist (*C* in Fig. 26). Da das Protoplasma von einer Membran umgeben ist, welche durchlässig ist für Wasser, aufgelösten Stoffen aber den Durchgang verhindert, so wird sich, falls die Salzlösung, in welche wir das Pflanzen-

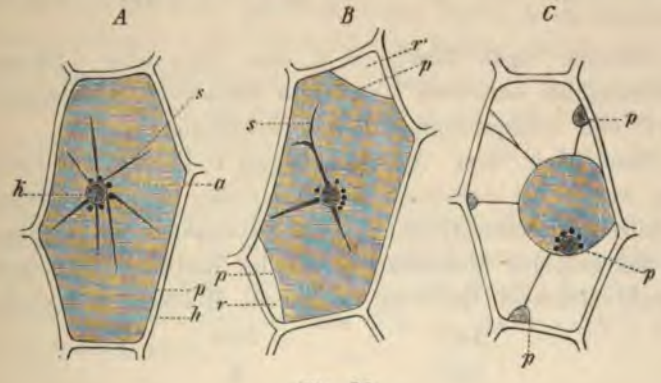


Fig. 26.

gewebe eintauchen, einen grösseren osmotischen Druck besitzt als der Protoplasmainhalt, letzteres unter Wasserverlust zusammenziehen. Ist die Lösung weniger konzentriert, so ist dementsprechend die Zusammenziehung weniger stark, und das Protoplasma löst sich dann nur in den Ecken von der Zellwand ab. (*B* in Fig. 26.)

Ist der osmotische Druck der Lösung kleiner als derjenige des Zellsaftes oder diesem gleich, so wird das Protoplasma sich nicht von der Zellwand ablösen. (*A* in Fig. 26.)

Indem man nun eine Konzentration der Lösung aufsucht, bei welcher die Plasmolyse stattfindet, und eine wenig davon verschiedene, wo dieses nicht der Fall ist, kennt man zwei Grenzen, zwischen welchen die Konzentration liegt, welche mit dem Zellsafte isotonisch ist.

Sehen wir, dass bei einer 1·01 prozentigen Salpeterlösung, sowie bei einer 0·58 prozentigen Chlornatriumlösung die Plasmolyse stattfindet, während dieses bei einer 1 prozentigen Salpeterlösung, resp. 0·57 prozentigen Chlornatriumlösung nicht der Fall ist, so sind die beiden zuerst genannten Lösungen isotonisch mit dem Zellsafte und deshalb auch miteinander isotonisch.

de Vries hat die plasmolytische Methode u. a. zur Feststellung des Molekulargewichts der Raffinose benutzt, über welches damals verschiedene Meinungen herrschten. Dies Molekulargewicht wurde angegeben zu:

$C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ (= 396) von Berthelot und Ritthausen
$C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ (= 594) „ Loiseau und Scheibler
$C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$ (=1188) „ Tollens und Rischbiet.

Mittels Zellen von Tradescantia discolor bestimmte de Vries die Konzentration einer Raffinoselösung, welche isotonisch ist mit einer Rohrzuckerlösung, welche pro Liter $^1/_{10}$ Mol ($= {}^1/_{10} \times 342\,g = 3{\cdot}42\%$) enthielt.

Der Versuch ergab 5·96%, d. h. also, dass eine 5·96 prozentige Raffinoselösung bei derselben Temperatur denselben osmotischen Druck besitzt, wie eine 3·42 prozentige Rohrzuckerlösung.

Da nun nach dem Avogadro-van't Hoffschen Gesetze in Lösungen, welche bei derselben Temperatur den nämlichen osmotischen Druck besitzen, dieselbe Anzahl Molekeln vorhanden ist, so können wir, wenn X das gesuchte Molekulargewicht der Raffinose ist, sagen:

Anzahl Molekeln Raffinose = Anzahl Molekeln Rohrzucker

$$\frac{3{\cdot}42}{342} = \frac{5{\cdot}96}{X}$$

oder:

$$X = 596.$$

Diese Zahl beweist, dass die Formel der Raffinose, welche von Loiseau und Scheibler herrührt, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ die richtige ist.

b. Bestimmung des osmotischen Druckes nach der Methode der roten Blutkörperchen.

Dieses Verfahren, von Hamburger[1]) herrührend, fusst auf folgendem Versuch: Man bringt in ein Reagensrohr 20 ccm einer 1·1 prozentigen Kalisalpeterlösung und setzt ausserdem 5 Tropfen defibriniertes

[1]) Dubois-Reymonds Archiv, Physiologische Abt. 1886, 476; 1887, 31. Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 319 (1890); Zeitschr. f. Biologie 26, 414 (1889). Vgl. auch W. Löb, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 424 (1894). Willerding, Dissertation. Giessen 1897.

Rinderblut zu. Sodann wird geschüttelt, und man lässt die Blutkörperchen absitzen. Nach einiger Zeit sieht man oberhalb der Blutkörperchen eine klare, nahezu farblose Schicht entstehen, welche vollständig frei ist von Blutkörperchen oder Blutfarbstoff.

In ein zweites Reagensglas werden 20 ccm einer weniger konzentrierten Kalisalpeterlösung gebracht, z. B. einer solchen, welche 1% enthält; auch zu dieser setzt man 5 Tropfen desselben Blutes hinzu. Die Blutkörperchen senken sich auch hier, aber die überstehende Flüssigkeit ist jetzt nicht farblos, sondern hat einen Stich ins Rote: die Blutkörperchen haben ein wenig Farbstoff verloren.

Sucht man nun nicht allein für Salpeter, sondern gleichfalls für andere Stoffe und für Zucker zwei Konzentrationsgrenzen, eine, bei welcher die Blutkörperchen sich senken und eine farblose Flüssigkeit hinterlassen, und eine zweite, bei welcher die zurückbleibende Flüssigkeit eine rote Farbe zeigt, so findet man, dass die Lösungen, deren Konzentrationen das Mittel zwischen diesen beiden Konzentrationsgrenzen vorstellen, isotonisch sind. Nachstehende Tabelle enthält eine Übersicht von den erzielten Ergebnissen. Die Genauigkeit, welche man erreichen kann, ist eine grössere, als aus der Tabelle ersichtlich ist; es lässt sich nämlich eine Kalisalpeterlösung von 0·97% noch sehr deutlich von einer solchen von 0·96% unterscheiden.

Wissen wir nun von einer gewissen Lösung, dass sie bei bestimmter Temperatur isotonisch ist mit einer Zuckerlösung von bekannter Konzentration, so kennt man ihren osmotischen Druck, da sich der osmotische Druck der Zuckerlösung nach dem Avogadro-van't Hoffschen Gesetze berechnen lässt.

Namen der Stoffe	Konzentration der Lösung, in welcher die Blutkörperchen den Farbstoff nicht verlieren	Konzentration der Lösung, in welcher die Blutkörperchen den Farbstoff zu verlieren anfangen	Mittlere Konzentration
Kaliumnitrat	1·04%	0·96%	1·00 %
Chlornatrium	0·60	0·56	0·585
Rohrzucker	6·29	5·63	5·13
Jodkalium	1·71	1·57	1·64
Jodnatrium	1·54	1·47	1·55
Bromkalium	1·22	1·13	1·17
Bromnatrium	1·06	0·98	1·02

Aus der letzten Kolumne dieser Tabelle ersehen wir also, dass in Lösungen der verschiedenen Stoffe von der dort angegebenen Konzentration die roten Blutkörperchen ihren Farbstoff nicht verlieren, dass diese Lösungen unter sich isotonisch sind.

Nach dem Avogadro-van't Hoffschen Gesetze sollen in diesen Lösungen nun, da sie isotonisch sind, bei derselben Temperatur gleichviel gelöste Molekeln

in demselben Volum vorhanden sein: dieselben sollen äquimolekular sein; die untenstehende Übersicht zeigt, dass dieses thatsächlich der Fall ist.

Ein Liter der KNO_3-Lösung enthält 10·00 g KNO_3 pro Liter, also $\frac{10}{101} = \frac{1}{10}$ Mol

„ „ „ *NaCl*- „ „ 5·85 „ *NaCl* „ „ „ $\frac{5{\cdot}85}{58{\cdot}5} = \frac{1}{10}$ „

„ „ „ *KJ*- „ „ 16·4 „ *KJ* „ „ „ $\frac{16{\cdot}4}{166} = \frac{1}{10}$ „

„ „ „ *KBr*- „ „ 11·7 „ *KBr* „ „ „ $\frac{11{\cdot}7}{119} = \frac{1}{10}$ „

Äquimolekulare Lösungen verschiedener Substanzen zeigen also den roten Blutkörperchen gegenüber dasselbe Verhalten, wie dieses auch nach de Vries Versuchen (siehe S. 103) bei ihrer Wirkung auf Pflanzenzellen der Fall ist.

Findet man unter Verwendung der roten Blutkörperchen des Rindes, dass zwei Lösungen isotonisch sind, so findet man diese Isotonie auch, wenn man die Blutkörperchen anderer Tiere benutzt. Indessen ist zu beachten, dass die Konzentrationen der Lösungen, bei welchen ein erstes Austreten des Blutfarbstoffes stattfindet, sehr verschieden ausfallen beim Gebrauche verschiedener Arten von Blutkörperchen. So tritt der Farbstoff der Blutkörperchen des Frosches in Chlornatriumlösung bereits aus, wenn die Konzentration des Salzes 0·21% beträgt; die Blutkörperchen des Menschen treten bei einer Konzentration von 0·47%, diejenigen des Huhns bei 0·44% aus.

Lösungen, in welchen ein Austreten des Farbstoffes stattfindet, haben nicht denselben osmotischen Druck, wie der Inhalt der Blutkörperchen, sondern einen geringeren, denn sonst hätten dieselben ja darin ihr Volum nicht vergrössert. Infolge dieser Vergrösserung zerplatzen sie am Ende und lassen einen Teil ihres Farbstoffes in die Lösung hinübertreten.

Die Konzentration der Lösungen, welche isotonisch sind mit dem Inhalt der Blutkörperchen, könnte man finden, indem man ermittelte, bei welcher Konzentration der Lösung eine Volumänderung der Körperchen nicht mehr eintritt.

Ich möchte an dieser Stelle etwas näher eingehen auf den Ausdruck „physiologische Salzlösung", einen Ausdruck, welcher, obwohl noch täglich im Gebrauch, zu Verwirrung Anlass gegeben hat, worauf bereits von Hamburger[1]) und später auch von Köppe[2])

[1]) La Flandre médicale 1894; Citat nach einem Separatabzug. Maandblad voor Natuurwetenschappen **19**, 102 (1895). Vgl. auch Jacques Loeb, Pflügers Archiv **69**, 15 (1898). [2]) Pflügers Archiv **65**, 492 (1897).

hingewiesen worden ist. Sehr häufig wird eine 0·6 prozentige Kochsalzlösung mit diesem Namen bezeichnet, indes findet man darüber sehr auseinandergehende Angaben. Dieser Name ist entstanden durch die Auffassung, dass eine derartige Lösung sich tierischen Geweben gegenüber vollständig indifferent verhalten soll. Dieses ist nun keineswegs der Fall und gilt, und zwar nur sehr annähernd, nur für die Blutkörperchen des Frosches. Diejenigen des Menschen, des Pferdes und Rindes vergrössern in einer derartigen Lösung ihr Volum ganz bedeutend, während in einer 0·9 prozentigen Kochsalzlösung keine Volumänderung eintritt. Letzterer wäre somit vielmehr dieser Name im obengenannten Sinne beizulegen. Indessen hätte derselbe doch keine allgemeinere Bedeutung, da die angegebene Konzentration wieder geändert werden müsste, wenn es sich um andere tierische Gewebe handelt. Demnach ist es den heutigen Ansichten mehr entsprechend, wenn man für jeden speziellen Fall den osmotischen Druck der Salzlösung angiebt, welcher keine Änderung des betreffenden Gewebes herbeiführt, und somit den Ausdruck „physiologische Lösung" gänzlich bei Seite stellt.

Nach Hamburgers Versuchen ist das Serum vieler Tiere isotonisch mit einer 0·9 prozentigen Kochsalzlösung; Lösungen, deren osmotischer Druck (bei derselben Temperatur) grösser ist, als derjenige dieser Kochsalzlösung, wollen wir mit Hamburger hyperisotonische nennen, solche, deren osmotischer Druck geringer ist, hypisotonische.

c. Bestimmung des osmotischen Druckes mit dem Hämatokrit.

Von Grijns[1]) wurde auf C. Eijkmans Anregung und kurz darauf von Hedin[2]) eine Methode ausgearbeitet zur Feststellung isosmotischer Konzentrationen, welche später auch von Köppe[3]) vielfach zur Lösung wichtiger Probleme verwendet worden ist. Der Apparat, welcher von Hedin angegeben wurde, hat den Namen „Hämatokrit" erhalten.

Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass das Volum der roten Blutkörperchen sich ändert, wenn man dieselben in eine Lösung

[1]) Verslagen Kon. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam Februari 1894; Geneeskundig Tijdschrift voor Ned. Indië **35**, Afl. 4; Jaarverslag van het Laboratorium voor pathologische Anatomie en Bakteriologie te Weltevreden 1894; Pflügers Archiv **63**, 86 (1896).

[2]) Skandinavisches Archiv für Physiologie **2**, 134 und 360; ibid. **5**, 207, 238, 277; Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 164 (1895). Pflügers Archiv **60**, 360 (1895).

[3]) Dubois-Reymonds Archiv, Physiol. Abt. 1894, 154. Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 261 (1895); Münchener mediz. Wochenschrift 1893, 24.

bringt, deren osmotischer Druck verschieden ist von demjenigen ihres Inhalts. In Lösungen, deren osmotischer Druck grösser ist, nimmt das Volum dieser Gewebe ab, indem ihnen Wasser entzogen wird, und umgekehrt. Lösungen, in welchen die Blutkörperchen ihr Volum nicht ändern, müssen demnach untereinander isotonisch sein. Überlegen wir, dass die Volumänderung durch den Unterschied des osmotischen Druckes der betreffenden Lösung und desjenigen des Inhaltes der Blutkörperchen bedingt wird, so können wir auch sagen, dass zwei Lösungen, in welchen die Volumänderung der Blutkörperchen die nämliche ist, isotonisch sind. Diese Änderungen des Volums der Blutkörperchen in verschiedenen Lösungen lassen sich nun mittels des Hämatokriten messen.

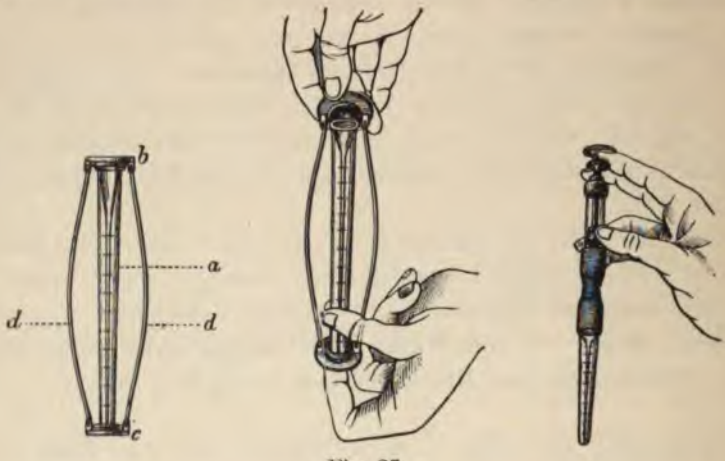


Fig. 27.

Die Form, welche Köppe dem Apparat gegeben hat, ist in Fig. 27 abgebildet.

a ist eine aus Thermometerrohr angefertigte Pipette, 7 cm lang, welche in 100 Teile geteilt ist; *b* und *c* sind zwei Metallplättchen, die als Verschluss dienen und mittels des Bügels *dd* gegen die Öffnungen der Pipette geklemmt werden können. Dieselben tragen zur Erzielung eines sicheren Verschlusses kleine Gummiplatten, während sich ausserdem auf dem unteren Plättchen noch eine Korkscheibe befindet.

Soll die Pipette benutzt werden, so verbindet man sie mit einer Pravazschen Spritze. Durch leises Lüften des Stempels wird von einem aus einem Stich in die Fingerkuppe quellenden Blutstropfen Blut bis zu einem beliebigen Teilstrich aufgesaugt, die Spitze der Pipette von anhaftendem Blute gereinigt und sofort eine bestimmte Salzlösung nachgesogen, die sich im trichterförmigen Teil der Pipette

mit dem Blute mischt. Nunmehr presst die linke Hand das Fussende des Verschlusses gegen die Spitze der Pipette, die rechte entfernt die Spritze, mischt mit einer blanken Nadel Blut und Salzlösung und schliesst die Pipette.

In einer kleinen Holzhülse wird die Pipette in eine Zentrifuge gebracht und zentrifugiert. Die Blutkörperchen sammeln sich an der Peripherie und bilden in der Röhre eine rote Säule, die sich anfangs gleichmässig verkleinert, dann aber konstant wird: solange muss zentrifugiert werden. Aus der Länge der aufgesaugten Blutsäule und der Länge der Blutkörperchensäule ergiebt sich, wieviel Prozente des Gesamtvolums von den Blutkörperchen ausgefüllt werden.

Hat man das Blut z. B. bis zum n^{ten} Teilstriche aufgesogen, und steht die Blutkörperchensäule bis zum m^{ten} Striche, so beträgt das Volum derselben $\frac{100}{n} m$ Prozent.

Durch ein Beispiel wollen wir den Gebrauch des Hämatokriten beleuchten:

Es soll die Konzentration einer Kaliumnitratlösung bestimmt werden, welche (bei gleicher Temperatur) isotonisch ist mit einer Zuckerlösung, welche 0·2 Mol Zucker pro Liter enthält.

In der beschriebenen Weise zentrifugieren wir nun erst das Blut mit der genannten Zuckerlösung und bestimmen das Volum der Blutkörperchensäule.

Zuckerlösung 0·2 Mol pro Liter.

Blutsäule	100
Blutkörperchensäule	58·5
Volumprozente der Blutkörperchen	58·5

Sodann untersuchen wir einige Kaliumnitratlösungen verschiedener Konzentrationen in derselben Weise.

KNO_3-Lösung 0·125 Mol pro Liter.

Blutsäule	99
Blutkörperchensäule	53·5
Volumprozente der Blutkörperchensäule	54·0

KNO_3-Lösung 0·1 Mol pro Liter.

Blutsäule	100
Blutkörperchensäule	60·0
Volumprozente der Blutkörperchensäule	60·0

Während also eine Kaliumnitratlösung, welche 0·125 Mol pro Liter enthält, im Hämatokriten die Zahl 54 liefert, liefert eine solche, welche

0·1 Mol enthält, die Zahl 60·0, unsere Zuckerlösung 58·5. Es fragt sich nun, welche Kaliumnitratlösung gleichfalls die Zahl 58·5 liefern würde, denn eine solche Lösung ist mit der Zuckerlösung isotonisch.

Da (60 — 54) Teilstriche einer Konzentrationsänderung von (0·125 bis 0·100) entsprechen, werden (58·5—54) Teilstriche mit einer solchen von $\frac{4{\cdot}5}{6}\,0{\cdot}025 = 0{\cdot}0197$ übereinstimmen. Die gesuchte Konzentration der Salpeterlösung, welche mit der Zuckerlösung isotonisch ist, stellt sich also auf $0{\cdot}125 - 0{\cdot}019 = 0{\cdot}106$ Mol KNO_3 pro Liter[1]).

Ist die Temperatur, bei welcher die Messung ausgeführt wurde, bekannt, so können wir den osmotischen Druck der gebrauchten Zuckerlösung (0·2 Mol pro Liter enthaltend) nach dem Avogadro-van't Hoffschen Gesetze berechnen und kennen dann auch den osmotischen Druck der Kaliumnitratlösung in Atmosphären.

d. Bestimmung des osmotischen Druckes nach anderen physiologischen Methoden.

Gern möchte ich noch Ihre Aufmerksamkeit auf Massarts[2]) Untersuchungen lenken. Er nahm einen Tropfen Bouillon, in welchem Bakterien gezüchtigt waren, und brachte mittels einer Glaskapillare etwas Kaliumkarbonatlösung in denselben.

Diese Substanz hatte den Zweck, die Bakterien heranzulocken; dieselben treten in das Kapillarrohr, und nach 20 bis 30 Minuten ist dieses ganz damit gefüllt. Setzt man aber der Karbonatlösung wachsende Mengen eines Salzes (z. B. Kochsalz) zu, so beobachtet man, dass die Bakterien nur in die schwächsten Lösungen eintreten, während sie von den stärkeren Lösungen abgehalten werden. Es ist nun möglich, eine Grenzlösung aufzusuchen, bei deren Benutzung die Bakterien sich am Eingange der Kapillare anhäufen, ohne in dieselbe einzutreten.

Es ergab sich nun aus Massarts Versuchen, dass z. B. Spirillum undula und Bacillus megatherium in Lösungen sehr verschiedener Salze eintreten, wenn die Konzentration dieser Salze gleich 0·04 Mol pro Liter (oder geringer) war; ist die Konzentration 0·05 Mol pro Liter, so bleiben sie am Eingange der Kapillare. Man erhält den Eindruck, dass die Organismen, sobald sich der Wasserverlust, den sie in der

---

[1]) Wir werden später die Erklärung geben, weshalb eine Zuckerlösung, die 0·2 Mol Zucker pro Liter enthält, nicht mit einer Kaliumnitratlösung, welche gleichfalls 0·2 Mol KNO_3 pro Liter enthält, isotonisch ist.

[2]) Archives de Biologie Belges **9**, 15 (1889), wo sich auch Litteraturangabe findet.

stärkeren Lösung erleiden, geltend macht, den Ort verlassen, der ihr Leben bedroht.

Auch hier wirken also äquimolekulare Lösungen in derselben Weise.

Massarts Studien über die Empfindlichkeit des Auges, Salzlösungen verschiedener Konzentration gegenüber, sind gleichfalls sehr interessant.

Wie Ihnen bekannt sein dürfte, ruft die Berührung mit reinem Wasser im Auge eine unangenehme Empfindung hervor, während dasselbe der Fall ist, wenn man eine konzentrierte Salzlösung unter die Augenlider bringt. Zwischen diesen beiden Konzentrationen lässt sich nun eine solche ermitteln, welche, wie die Thränen, reizlos ist. Es stellte sich nun heraus, dass eine solche Lösung isotonisch mit der Thränenflüssigkeit ist. Man kann somit die Empfindlichkeit des Auges in dieser Richtung benutzen, um die Isotonie verschiedener Lösungen festzustellen. Massart fand nun, dass eine Chlornatriumlösung von 1·39% [1]) isotonisch ist mit der Thränenflüssigkeit, während in Übereinstimmung hiermit nach der chemischen Analyse von Beaunis [2]) in dieser Flüssigkeit 1·3% *NaCl* vorhanden ist.

Endlich sind noch die Beobachtungen Wladimiroffs [3]) zu erwähnen, welcher Isotonie zwischen verschiedenen Lösungen feststellte, indem er ermittelte, bei welcher Konzentration gewisse Bakterien ihre Bewegungen in diesen Lösungen einstellten.

Die Diffusion.

Es ist bereits früher (S. 95) darauf hingewiesen worden, dass, wenn in einer Lösung die Konzentration des gelösten Stoffes nicht von allen Stellen die gleiche ist, eine Bewegung desselben von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration stattfindet, und dass man diese Bewegung Diffusion (Hydrodiffusion) nennt.

Bei den Gasen treten ähnliche Erscheinungen auf; bringen wir z. B. in ein Gefäss, welches mit einem Gase, z. B. Luft, gefüllt ist, etwas Brom, so sehen wir, dass sich die rotbraunen Bromdämpfe allmählich durch die ganze Gasmasse bewegen, und diese Bewegung hört erst dann auf, wenn sich das Brom gleichmässig durch den ganzen

---

[1]) Die Albuminoide, welche in der Thränenflüssigkeit gelöst sind, können, wie wir später sehen werden, infolge ihres hohen Molekulargewichts die osmotischen Eigenschaften dieser Flüssigkeit nicht beeinflussen und dürfen hier also unbeachtet bleiben.

[2]) Ausser *NaCl* sind nur sehr geringe Spuren anderer Salze in dieser Flüssigkeit gelöst.

[3]) Archiv f. Hygiene **10**, 81 (1891); Zeitschr. f. physik. Chem. **7**, 521 (1891).

Raum verteilt hat. Auch hier findet also durch Diffusion (Gasdiffusion) ein Ausgleich der Konzentration statt.

Ist der Druck des Broms an einer gewissen Stelle P und an einer anderen Stelle ein geringerer p, so ist die Ursache der Diffusion dem Vorhandensein des Druckunterschiedes $P - p$ zuzuschreiben, und die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Bromdampfteilchen fortbewegen werden, ist diesem Druckunterschiede proportional zu setzen.

Ganz analog wird nun die Hydrodiffusion in Lösungen durch den osmotischen Druck der gelösten Substanz verursacht.

Ist an zwei Stellen einer Lösung die Konzentration des gelösten Stoffes eine verschiedene, so entspricht diesem Konzentrationsunterschiede, wie wir oben gesehen haben, ein Unterschied im osmotischen Drucke an den betreffenden Stellen: es wird eine Bewegung der gelösten Substanz von der Stelle höheren osmotischen Druckes zu derjenigen des niedrigeren Druckes eintreten müssen. Die treibende Kraft ist hier der Unterschied der betreffenden osmotischen Drucke, und die Diffusionsgeschwindigkeit wird diesem Druckunterschied proportional sein.

Die ersten eingehenden Untersuchungen über die Diffusion in Flüssigkeiten stammen von Graham[1]) (1851) her, doch erst im Jahre 1855 wurde von Fick[2]) ein Gesetz aufgestellt, welches die Diffusionserscheinungen umfasst, und welches sich jetzt, nachdem von Nernst[3]) der osmotische Druck der gelösten Substanz als die Ursache der Diffusion erkannt worden ist, folgendermassen aussprechen lässt:

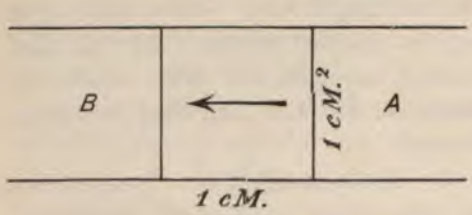


Fig. 28.

Die Menge gelöster Substanz, welche in der Zeiteinheit durch einen bestimmten Querschnitt der Flüssigkeit diffundiert, ist proportional dem Unterschiede der osmotischen Drucke, welche in zwei Querschnitten, welche einander sehr (unendlich) nahe liegen, bestehen. Zur Entwickelung des Begriffes Diffusionskoëffizient denken wir uns eine cylinderförmige Masse einer Lösung (Fig. 28); der

[1]) Annalen der Chemie und Pharmazie **77**, 56 u. 129 (1851); **80**, 197 (1851); **121**, 1 (1862). Marignac, Annales de Chimie et de Physique (5) **2**, 546 (1874). Liebermann und Bugarszky, Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 188 (1893). Höber, Pflügers Archiv **74**, 225 (1899).

[2]) Poggendorffs Annalen **94**, 59 (1855).

[3]) Zeitschr. f. physik Chem. **2**, 613 (1888).

Cylinder habe eine Länge von 1 cm und der Querschnitt 1 qcm. Zwischen der Konzentration der Lösung in der Fläche *A* und derjenigen in *B* herrsche der Konzentrationsunterschied eins, und man sorge dafür, dass dieser Unterschied fortwährend bestehen bleibe.

Die gelöste Substanz wird sich nun (in der Richtung des Pfeiles) nach der Seite (*B*) der geringsten Konzentration fortbewegen. Die Menge gelöster Substanz, welche nun, wenn ein dauernder Zustand im Cylinder eingetreten ist, in der Zeiteinheit durch denselben diffundiert, nennt man den Diffusionskoëffizienten der gelösten Substanz bei der Temperatur, bei welcher die Messung stattgefunden hat.

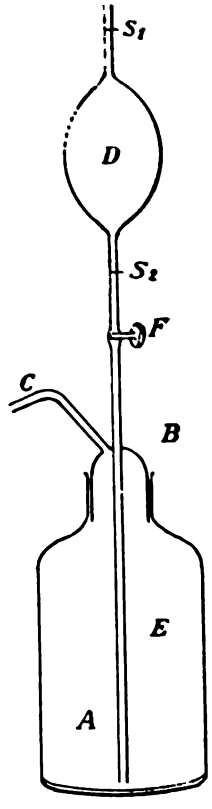


Fig. 29.

Als Zeiteinheit wählt man den Tag, da die Diffusion so langsam vor sich geht, dass bei der Wahl einer kleineren Zeiteinheit die Zahlenwerte der diffundierten Mengen sehr klein sein würden. Wenn man sagt: der Diffusionskoëffizient des Harnstoffs bei 7·5° ist 0·810, so bedeutet dieses, dass bei der genannten Temperatur aus einer einprozentigen Harnstofflösung pro Tag 0·810 g Harnstoff durch einen Cylinder von 1 cm Länge und 1 qcm Querschnitt diffundieren.

Wie kann nun dieser Diffusionskoëffizient experimentell bestimmt werden?

Scheffer[1]) verfuhr folgenderweise:

Eine Flasche *E* (Fig. 29), von etwa 90 ccm Inhalt, ist am unteren Ende cylindrisch (4 cm breit, 6·5 cm hoch) und wird mittels eines eingeschliffenen Stöpsels *B* geschlossen. Der Hals der Flasche hat ein Lumen von etwa 1·5 cm. Durch den Stopfen geht ein enges Rohr (11 cm Länge, 0·5 mm Lumen), welches einen Hahn *F* und die Kugel *D* trägt. Letztere fasst zwischen den Marken S_1 und S_2 etwa 16 ccm. Das Rohr endet dicht am Boden der Flasche. An dem Stopfen *B* ist ein schwach umgebogenes Rohr *C* angeschmolzen. Soll z. B. der Diffusionskoëffizient des Harnstoffs bestimmt werden, so giebt man Wasser in die Flasche (das dreifache Volum der Pipette *D*) und bringt die Pipette, mit der betreffenden Harnstofflösung gefüllt, an ihre Stelle. Der

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **15**, 788 (1882); **16**, 1903 (1883). Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 390 (1888).

ganze Apparat wird nun in einen Raum gebracht, dessen Temperatur möglichst konstant bleibt. Da nämlich der Diffusionskoëffizient eine Temperaturfunktion ist und sich pro Grad Temperatursteigung etwa um 2% erhöht, ist dieser Punkt von grosser Wichtigkeit. Ausserdem aber würden durch örtliche Temperaturschwankungen in der Flüssigkeit Strömungen entstehen, welche sehr störend auf den Diffusionsvorgang wirken. Aus diesem Grunde und wegen der Schwierigkeit, Erschütterungen des Apparates während des Versuches gänzlich auszuschliessen, gehören Diffusionsmessungen zu den schwierigsten Bestimmungen auf physikalisch-chemischem Gebiete.

Ist die Temperatur konstant geworden, so öffnet man den Hahn F und lässt sehr langsam, zwecks Vermeidung einer Vermischung der Lösung mit dem Wasser, welches sich in E befindet, die Lösung in die Flasche ausfliessen. Ist die Lösung bis zur Marke S_2 ausgeflossen, so schliesst man den Hahn.

Soll nun der Versuch unterbrochen werden zwecks Bestimmung der diffundierten Menge der gelösten Substanz, so füllt man die Pipette wiederum mit der Harnstofflösung und lässt diese durch Öffnen des Hahnes so lange in die Flasche ausströmen, bis die Flüssigkeit, welche sich in E befindet, das Rohr C erreicht hat. Die Pipette wird aufs neue gefüllt und in E entleert, während man die bei C auslaufende Flüssigkeit in einem Kölbchen auffängt und zur Analyse bei Seite stellt.

Diese Manipulationen werden wiederholt, so dass man den Inhalt der Flasche in vier gesonderten Teilen auffängt, welche jeder für sich analysiert werden. In dieser Weise erfährt man die Mengen der gelösten Substanz, welche in die verschiedenen Schichten nach bestimmter Zeit diffundiert waren.

Auf die etwas umständliche Berechnung des Diffusionskoëffizienten aus den erhaltenen Analysenzahlen kann ich hier nicht näher eingehen. Beispielsweise seien folgende Zahlenwerte angeführt:

Name des diffundierenden Stoffes	Temperatur	Diffusionskoëffizient
Harnstoff	7·5°	0·81
Chloralhydrat	9·0	0·55
Mannit	10·0	0·38

Die Bedeutung der Zahlenwerte in der letzten Kolonne haben wir bereits oben besprochen. Über die Diffusion der starken Säuren, Basen und der Salze können wir hier nur mitteilen, dass es mit Hilfe der von Nernst aufgestellten Diffusionstheorie, welche auf der Theorie des osmotischen Druckes fusst, möglich ist, die Diffusionskoëffizienten derartiger Stoffe vorauszuberechnen.

Wieweit diese Theorie mit dem Versuche übereinstimmt, zeigt folgende Tabelle, in welcher k den Diffusionskoëffizienten der betreffenden Stoffe bei 9° vorstellt.

Bei der Beurteilung der Übereinstimmung beachte man das oben Gesagte, dass nämlich Diffusionsbestimmungen zu den schwierigsten Aufgaben der experimentellen physikalischen Chemie gerechnet werden müssen.

Name des Stoffes	k (beobachtet)	k (berechnet)
Salzsäure	2·30	2·35
Kaliumhydroxyd	1·85	2·13
Chlornatrium	1·11	1·19
Chilesalpeter	1·03	1·15
Essigsaures Natrium	0·78	0·86

Während die Diffusion in Gasen mit grosser Geschwindigkeit vor sich geht, man denke dabei z. B. an die bedeutende Geschwindigkeit, mit welcher sich Stoffe, welche einen Geruch besitzen, bis in grosse Entfernungen verbreiten, ist, wie die obigen Zahlen beweisen, die Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe eine äusserst geringe.

Es ist dieses der Thatsache zuzuschreiben, dass die gelöste Substanz bei ihrer Bewegung durch die Flüssigkeit einen enormen Reibungswiderstand zu überwinden hat. Ein Analogon findet man in der grossen Langsamkeit, mit welcher feine Pulver, welche in einer Flüssigkeit suspendiert sind, sich zu Boden setzen, wenn dieselben auch spezifisch schwerer sind, als die Flüssigkeit, in welcher sie sich befinden.

Mittels der Nernstschen Diffusionstheorie berechnet sich die Kraft, welche nötig ist, um 1 Mol Rohrzucker (342 g) mit einer Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde durch Wasser zu verschieben, auf 6700 Millionen Kilogramm; diese Kraft ist ein Mass für den enormen Widerstand, welchen die Zuckermolekeln bei der Diffusion zu überwinden haben.

Wir haben bis dahin die Diffusionserscheinungen in ihrer einfachsten Form beschrieben, d. h. wenn die Diffusion ohne zwischengeschaltete Membran stattfindet. In physiologischer Hinsicht besitzt der letztgenannte Fall indessen eine hohe Bedeutung; es findet ja im Tier- und Pflanzenkörper vielfach eine Diffusion statt zwischen Lösungen, welche durch eine tierische Membran, die dem gelösten Stoffe nur teilweise den Durchgang gestattet, getrennt sind.

Der Einfluss, den eine derartige Wand auf die Diffusionserscheinungen (resp. Resorptionsgeschwindigkeit im Tierkörper) ausübt, ist in letzter Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden, auf

deren Besprechung hier verzichtet werden muss, da dieselben noch nicht zu einem gewissen Abschlusse gelangt sind[1]).

Besonders wichtig für den Physiologen ist die von Graham[2]) und Voigtländer[3]) festgestellte Thatsache, dass die Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe sich nicht ändert, wenn man der Flüssigkeit, in welcher die Diffusion stattfindet, gelatinöse Stoffe, wie Leim, Agar-Agar u. s. w., zusetzt; selbst bei Zusatz von 4% Agar-Agar zu einer wässerigen Lösung ändert sich die Diffusionsgeschwindigkeit nicht.

Dieses Ergebnis ist aber auch für die Methodik des Studiums der Diffusionserscheinungen von Wichtigkeit: die Störungen, welche bei Diffusionserscheinungen auch durch die leisesten Erschütterungen so leicht eintreten, können durch Agar-Agarzusatz vollständig unschädlich gemacht werden.

Früher (siehe S. 23) haben wir bereits darauf hingewiesen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch die Gegenwart gelatinöser Stoffe beeinflusst wird. Die Katalyse des Methylacetats verläuft, wie wir damals sahen, in einer Agar-Agargallerte mit derselben Geschwindigkeit wie in Wasser. Dieses Ergebnis ist nun mit dem soeben mitgeteilten betreffs der Diffusionsgeschwindigkeit in derartigen Medien in völliger Übereinstimmung. Beim Zustandekommen einer Reaktion zwischen den Molekeln verschiedener Stoffe handelt es sich ja um die Bewegung derselben in dem Medium, in welchem sie gelöst sind. Hat dieses Medium auf ihre Bewegungsgeschwindigkeit keinen Einfluss, so muss ein solcher auch nicht bestehen, wenn es sich um das Zusammentreffen der betreffenden Teilchen handelt.

Auch auf die sogen. festen Lösungen, welche wir früher bereits mit einigen Worten erwähnt haben (vgl. S. 84), möchte ich an dieser Stelle noch kurz zurückkommen. Es liegen nämlich auf dem Gebiete der Diffusionserscheinungen eine Anzahl von Thatsachen vor, welche das Bestehen derartiger Lösungen beweisen[4]).

[1]) Hamburger, du Bois-Reymonds Archiv, Physiol. Abt. 1896, 302 u. 428. Voltaheim, Zeitschr. f. Biol. **18**, 129 (1898). Höber, Pflügers Archiv **74**, 225 u. 246 (1899), wo sich Litteraturangabe findet. Hedin, ibid. **78**, 205 (1899). Köppe, Physiol. Centralblatt **11**, 595. Eckardt, Über die Diffusion und ihre Beziehung zur Giftwirkung. Dissertation. Leipzig 1898. Overton, Zeitschr. f. physik. Chem. **22**, 189 (1897).

[2]) Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie **121**, 1 (1862).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 316 (1889). Vgl. auch Arrhenius, ibid. **10**, 51 (1892).

[4]) Nägeli, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 536 (1888). Ibid. **15**, 65 (1894). Roberts-Austen, Philosophical Transactions of the Royal Society **187**, 383 (1896). Auch Proceedings of the Royal Society **67**, 101 (1900).

Wird bei gewöhnlicher Temperatur ein Bleicylinder auf einen solchen aus Gold gesetzt, und presst man beide mittels einer Schraubenvorrichtung gegeneinander, so diffundiert das Gold in das Blei hinein. Man kann sich hiervon überzeugen, indem man von Zeit zu Zeit dünne Scheiben aus dem Bleicylinder schneidet und dieselben auf ihren Goldgehalt untersucht. Roberts-Austen benutzte zu derartigen Versuchen Cylinder von 0·28 cm Durchmesser und 25 cm Höhe.

Nach 4 Jahren waren die Bleicylinder vollständig mit den Goldcylindern zusammengeschweisst. Es wurde nun eine Bleischeibe von 0·75 mm Höhe und einige andere von 0·23 mm Höhe abgeschnitten. In den unteren vier Scheiben war das Gold sehr deutlich nachweisbar, in den nachfolgenden Scheiben nur spurenweise.

Bei den Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf diese Diffusionserscheinungen stellte sich heraus, dass der Betrag an Gold, welcher bei 18° in festes Blei diffundiert, nach 1000 Jahren derselbe sein würde, wie derjenige, welcher nach einem Tage in geschmolzenes Blei (272°) diffundiert.

Zum Schlusse noch einige Bemerkungen über Kolloide[1]) und Krystalloide.

Graham hatte bereits in seinen grundlegenden Arbeiten[2]) darauf hingewiesen, dass es eine Anzahl von Stoffen giebt, welche im Gegensatz zu den starken mineralischen Säuren, Basen und Salzen sehr langsam diffundieren. Die schnell diffundierenden Stoffe sind meist krystallinische, während die langsam diffundierenden amorph sind.

Letztere nannte er Kolloide (weil der Leim zu dieser Gruppe gehört), erstere aber Krystalloide.

Im Lichte der Theorie des osmotischen Druckes wird dieses Verhalten der Kolloide sofort verständlich. Der langsamen Diffusion entspricht ein geringer osmotischer Druck, und nun ergiebt sich thatsächlich, dass dieser Druck bei den genannten Stoffen ein sehr geringer ist, da dieselben ein hohes Molekulargewicht besitzen. So berechnet sich z. B. aus Pfeffers Messungen des osmotischen Druckes von Leimlösungen dessen Molekulargewicht auf etwa 5000, aus denjenigen Linebargers für das Molekulargewicht der kolloidalen Wolframsäure etwa 1700.

Während Krystalloide ungestört durch kolloide Membranen, wie

---

[1]) Vgl. Litteraturangabe bei A. Lottermoser, Die anorganischen Kolloide, Stuttgart 1901. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.)

[2]) Vgl. Fussnote S. 116.

Agar-Agar, tierische Blase u. s. w. diffundieren, werden Lösungen von Kolloiden von solchen Membranen zurückgehalten. Auf dieser Erscheinung beruht bekanntlich die Thatsache, dass man mittels tierischer Häute oder Pergamentmembranen Krystalloide von Kolloiden trennen kann (Dialyse).

Eine scharfe Grenze zwischen Kolloiden und Krystalloiden giebt es aber nicht; dieses zeigt sich schon daran, dass auch die Diffusion mancher Krystalloide von kolloiden Membranen erschwert wird[1]).

[1]) Sehr bemerkenswert ist die Mitteilung von C. Eijkman in einer soeben erschienenen Abhandlung [Centralbl. f. Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten **29**, 841 (1901)], nach welcher eine Leimlösung, auf eine Agar-Agarplatte gebracht, in kurzer Zeit in dieselbe hineindiffundiert, falls nur für eine geeignete Temperatur Sorge getragen wird, damit die Lösung nicht erstarrt. Eijkman glaubt hiermit den Beweis erbracht zu haben, dass auch Kolloide in Kolloide diffundieren können. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung dürften lohnend sein.

Zehnter Vortrag.

Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Stoffe.

a. Die Gefrierpunktserniedrigung.

Wie die indirekte Messung des osmotischen Druckes mittels der plasmolytischen Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts eines gelösten Stoffes benutzt werden kann, haben wir bereits früher gezeigt. (Vgl. S. 104).

Eine direkte Messung wäre derselben vorzuziehen, indes besitzen wir, wie ich Ihnen bereits mitteilte, bis dahin kein Verfahren, welches eine direkte Messung des osmotischen Druckes mit Genauigkeit auszuführen gestattet.

Wir wollen uns jetzt der Besprechung zweier Methoden zuwenden, mittels welcher wir wiederum indirekt, mit grösserer Genauigkeit aber als auf biologischem Wege, zur Kenntnis des Molekulargewichts aufgelöster, nicht flüchtiger Stoffe gelangen können.

Der englische Militärarzt Blagden[1]) hatte bereits 1788 beobachtet, dass der Gefrierpunkt einer Lösung niedriger liegt, als derjenige des reinen Lösungsmittels.

Da es sich bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung (Kryoskopie) verdünnter Lösungen meistens um die Ermittelung geringer Temperaturdifferenzen handelt, so sind spezielle Vorrichtungen für derartige Messungen im Gebrauch.

Vielfach wird der Apparat von Beckmann[2]) zu derartigen Zwecken benutzt. Derselbe ist in Fig. 30 abgebildet. *C* ist ein Batterieglas, welches einen Deckel aus Metall trägt. Durch eine Öffnung wird das Glasrohr *B* gesteckt, welchem ein durchbohrter Kork aufgesetzt wird. Durch die Bohrung geht das eigentliche Gefriergefäss *A*, welches seitlich einen Stutzen trägt behufs Einfüllung der Substanz. Der Raum,

[1]) Philosophical Transactions of the Royal Society **78**, 277 (1788). Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 56 (1894).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 638 (1888); **7**, 323 (1891); **21**, 239 (1896) Die Praxis der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ist u. a. ausführlich beschrieben in H. Biltz, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung. Berlin 1898.

A und B bestehen bleibt, wirkt als Luftmantel; in die Lösung, welche wir später in A bringen, die Umgebung (in C) nur allmählich an. Das Gefriergefäss Pfropfens verschlossen, welcher ein Thermometer D und einen Rührer aus Platindraht durchlässt. Das Thermometer ist in Hundertstelgrade geteilt; es lassen sich die Tausendstel schätzen.

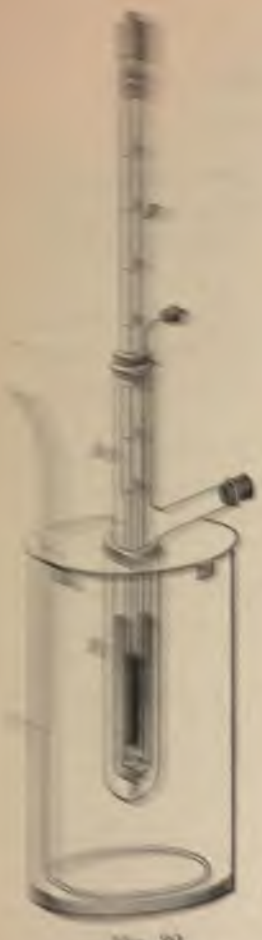


Fig. 30.

Soll mittels dieses Apparates z. B. die Gefrierpunktserniedrigung einer Zuckerlösung bestimmt werden, so verfährt man folgenderweise:

In A giebt man eine abgewogene Menge destillierten Wassers[1]) und bringt das Thermometer, dessen Kugel vollständig untertauchen soll, an seine Stelle.

Der Cylinder C wird mit einer Kältemischung von konstanter Temperatur, welche einige Zehntelgrade unterhalb der vermutlichen Gefriertemperatur der Lösung liegt, angefüllt. Auf diese Kältemischung kommen wir nachher noch zurück.

Das Gefrierrohr A wird zunächst abgekühlt, indem man dasselbe in die Kältemischung steckt. Ist die Temperatur des Wassers in A in die Nähe der Gefriertemperatur gekommen, so setzt man A in B und B in C ein. Die Temperatur des Wassers fällt nun langsam, selbst bis unterhalb des Gefrierpunktes. (Überkühlung.)

Ist eine Überkühlung von etwa einigen Zehntelgrad erreicht, so rührt man stark mittels des Rührers. Meistens gefriert nun das Wasser sofort; sollte dieses nicht der Fall sein, so giebt man in das Rohr A einen ganz kleinen Eiskrystall. Das Thermometer steigt nun plötzlich, bei dem Gefrieren des Wassers die latente Schmelzwärme desselben frei wird. Endlich erreicht die Temperatur ein Maximum, welches einige Minuten fortdauert. Diese Temperatur wird am Thermometer

[1]) Die Anforderungen, welche man an dieses Wasser zu stellen hat, werden wir gelegentlich der Besprechung der Leitfähigkeit gelöster Elektrolyte, näher erörtern.

abgelesen und als Gefriertemperatur des Wassers notiert. Sodann nimmt man das Rohr *A* in die Hand zur Schmelzung des entstandenen Eises und giebt durch den Stutzen eine abgewogene Menge Zucker in das Wasser. Sehr bequem ist es, die zu lösende Substanz in Form einer Pastille durch den Stutzen in das Gefriergefäss gleiten zu lassen. Diese Pastillen lassen sich in einer speziell dazu eingerichteten kleinen Presse anfertigen. Nachdem durch Rühren die Lösung bewirkt ist, wiederholt man nun die Manipulationen, welche soeben für das reine Wasser beschrieben wurden, und findet in dieser Weise den Gefrierpunkt der betreffenden Lösung.

Durch Subtraktion ergiebt sich daraus die Erniedrigung, welche der Gefrierpunkt des Wassers durch Auflösung des Zuckers erfahren hat. Einige Bemerkungen über die Bedingungen, welche einzuhalten sind, mögen hier noch Platz finden.

Von grosser Wichtigkeit ist die Regulierung der Temperatur des Kältebades. Bis vor einigen Jahren wurden die meisten derartigen Bestimmungen bei starker Unterkühlung ausgeführt, d. h. die benutzte Kältemischung hatte eine Temperatur, welche viele Grade unterhalb der Gefriertemperatur der Lösung lag. Die Untersuchungen von Nernst und Abegg[1]), auf welche wir hier nicht näher eingehen können, haben indes ergeben, dass sich infolge des Gebrauches derartig grosser Überkühlungen bedeutende Fehler in die Bestimmung des Gefrierpunktes der Lösungen einschleichen können, so dass man dafür zu sorgen hat, die Temperatur des Kältebades nicht tiefer als einige Zehntelgrade unterhalb des Gefrierpunktes der Lösung zu wählen.

Diese konstanten Temperaturen lassen sich durch den Gebrauch sogen. Kryohydrate erzielen[2]). Man bringt zu diesem Zwecke in den

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 681 (1894). Vgl. auch Raoult, ibid. **27**, 617 (1898), wo sich Litteraturangabe findet; Battelli u. Stefanini, Nuovo Cimento (4) **9**, 1899 cit. nach Separatabdruck.

[2]) Zur Erläuterung des Begriffes „Kryohydrat" sei folgendes bemerkt: Kühlt man eine Salzlösung ab, so scheidet sich beim Gefrierpunkte der Lösung zunächst reines Eis aus. Infolge dieser Abscheidung nimmt die Konzentration der Lösung zu; wird die zurückgebliebene Lösung weiter abgekühlt, so wird man endlich eine Temperatur erreichen, bei welcher dieselbe gesättigt ist. Bei weiterer Temperaturerniedrigung scheidet sich ein mechanisches Gemisch von Eis und Salz aus, in welchem dieselben in demselben Verhältnis enthalten sind, wie in der gesättigten Lösung. Bei dieser Temperatur schmilzt das Gemenge von Eis und Salz, welches man ein Kryohydrat nennt, bei vollkommen konstanter Temperatur. Solange sich nicht die ganze Masse verflüssigt hat, bleibt bei der Schmelzung die Temperatur konstant. Vgl. E. Schrader, Programm des Realgymnasiums zu Inster-

Cylinder *C* ein Gemisch von einem fein gepulverten Salze mit Eis oder Schnee und sorgt dafür, dass stets ein Überschuss an Salz vorhanden ist. In der nachstehenden kleinen Tabelle sind die konstanten Temperaturen verzeichnet, welche sich mittels der darin genannten Salze erzielen lassen:

Name des Salzes	Temperatur	Name des Salzes	Temperatur
Kalialaun	— 0·4°	Kaliumnitrat	— 3°
Glaubersalz	— 0·7	Zinksulfat	— 5
Kaliumbichromat	— 1	Strontiumnitrat	— 6
Kaliumsulfat	— 1·5	Chlorbaryum	— 7
Kupfersulfat	— 2		

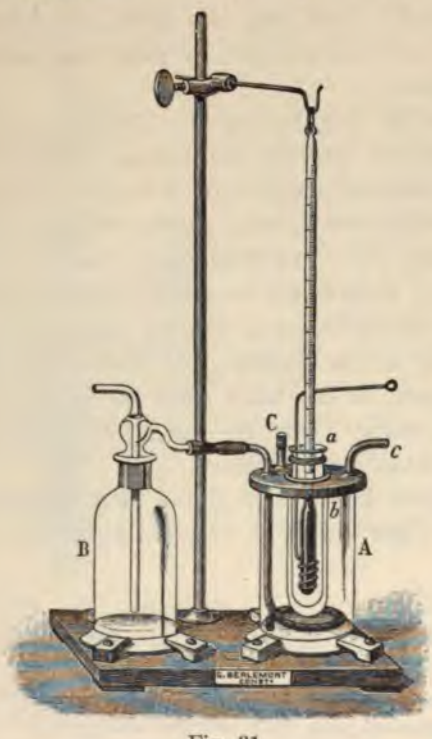


Fig. 31.

Statt dieser Kryohydrate zur Erhaltung konstanter Temperaturen lässt sich auch vorteilhaft ein Kühlbad benutzen, dessen Temperatur durch schnelle Verdampfung von Schwefeläther oder Schwefelkohlenstoff konstant erhalten wird. Der betreffende Apparat (Fig. 31) ist von Claude und Balthazard[1]) zur Ermittelung des Gefrierpunktes des Harns angegeben worden und ist demjenigen Raoults[2]) nachgebildet. Die mit demselben erzielten Resultate sind sehr befriedigend, und deshalb dürfte er sich auch als klinisches Instrument empfehlen. *a* ist das Gefriergefäss, *b* das Schutzrohr, welches sich auch im Beckmannschen Apparat befindet. In den Cylinder *A* giebt man Schwefeläther (bis $^3/_4$ der Höhe), in *b* etwas Alkohol, welcher

burg (1889), wo sich Litteraturangabe findet. Ferner Pfaundler, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 2223 (1877). Offer, Wiener Akad. Berichte (2) **81**, 1058 (1880). Roloff, Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 325 (1895). de Coppet, ibid. **22**, 239 (1897).

[1]) La Cryoscopie des Urines, Paris 1901.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 617 (1898).

als Leiter zwischen dem Äther und der Flüssigkeit im Gefriergefäss dient. Das Niveau des Alkohols in *b* soll stets niedriger stehen als dasjenige der Flüssigkeit in *a*.

Das Rohr *c* wird nun an eine Wasserluftpumpe angeschlossen; wenn diese arbeitet, so tritt die Luft durch die Flasche *B*, in welcher sich Schwefelsäure zum Trocknen befindet, durch eine Anzahl Löcher in den Äther und bringt denselben zum schnellen Verdampfen. Die Temperatur lässt sich in bequemster Weise regulieren, resp. konstant erhalten durch Regulierung des Luftstromes. Übrigens sind die Bestimmungen wie mit dem Beckmannschen Apparat auszuführen.

Werden nun in der beschriebenen Weise die Gefrierpunkte von Lösungen verschiedener Stoffe bestimmt, so findet man, wie schon Blagden beobachtet hatte, dass die Gefrierpunktserniedrigung der Konzentration des gelösten Stoffes proportional ist.

Nachstehende Tabelle zeigt dieses für wässerige Zuckerlösungen. Unter *m* ist die Anzahl Mole Zucker pro 100 g Wasser angegeben, unter *t* die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung. Weiter ist der Wert $\frac{t}{m}$ berechnet worden, d. i. also die (fiktive) Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche eine Lösung zeigen würde, falls in derselben pro 100 g Wasser 1 Mol des gelösten Stoffes vorhanden wäre. Diese letzte Zahl (*K*) nennt man die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers.

m	*t*	*K*
0·01305	0·2450	18·8
0·00688	0·1247	18·1
0·003534	0·0634	17·9
0·00178	0·0337	18·8

Bestimmt man für andere Stoffe, wie Harnstoff, Äthylalkohol u. s. w. gleichfalls die Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche sie hervorrufen würden, falls man in 100 g Wasser 1 Mol derselben löst, so ergiebt sich für *K* derselbe Wert. So wurde z. B. für eine wässerige Lösung von Äthylalkohol gefunden:

m	*t*	*K*
0·01324	0·2432	18·4
0·00705	0·1307	18·5
0·00364	0·0685	18·8

Als Mittel von vielen Bestimmungen, welche mit den wässerigen Lösungen sehr verschiedener Stoffe ausgeführt worden sind, hat sich *K* gleich 18·6 ergeben.

Die Bedeutung dieser Zahl ist nun, dass, falls man ein Mol eines beliebigen Stoffes[1]) in 100 g Wasser lösen würde, die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung gleich 18·6° sein würde, d. h. also, dass dieselbe statt bei 0° (dem Gefrierpunkte des Wassers) bei —18·6° zum Gefrieren käme. Für jedes Lösungsmittel lässt sich nun in dieser Weise ein bestimmter Wert der molekularen Gefrierpunktserniedrigung (K) angeben.

Folgende Tabelle enthält die betreffenden Werte für einige Lösungsmittel nebst Angabe des Gefrierpunktes (Schmelzpunktes) derselben.

	Wasser	Essigsäure	Benzol
Molekulare Gefrierpunktserniedrigung K	18·6°	39·0°	49·0°
Gefrierpunkt	0	16·7	5·4

Ist nun das Molekulargewicht einer Substanz, welche sich in irgend welcher Flüssigkeit löst, unbekannt, kennt man aber den Wert von K für dieses Lösungsmittel, so ist es möglich, durch Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung der Substanz von bekanntem Gehalt das Molekulargewicht derselben zu bestimmen.

Nennen wir die experimentell bestimmte Gefrierpunktserniedrigung, welche 100 g des Lösungsmittels durch Zusatz von p-Gramm Substanz erleiden, Δ, und ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels gleich K, das zu bestimmende Molekulargewicht gleich M, so ist, da in 100 g des Lösungsmittels $\frac{p}{M}$ Mole gelöster Substanz vorhanden sind, und ein Mol gelöster Substanz in 100 g Lösungsmittel eine Erniedrigung des Gefrierpunktes von K-Grad hervorruft:

$$\Delta : K = \frac{p}{M} : 1,$$

also:

$$M = \frac{Kp}{\Delta}. \qquad (1)$$

Als Beispiele seien folgende Versuche angeführt:

a. Von einer Rohrzuckerlösung, welche 4·4631 g Zucker in 100 g Wasser enthielt, wurde im Beckmannschen Apparat die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Dieselbe ergab sich zu 0·2450°. Demnach ist das Molekulargewicht des Rohrzuckers:

$$M = \frac{18{\cdot}6 \times 4{\cdot}4631}{0{\cdot}2450} = 338{\cdot}8.$$

Die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ ergiebt 342.

b. Die Gefrierpunktserniedrigung Δ einer Lösung, welche 4·47 g Essigsäure in 100 g Benzol enthielt, ergab sich zu 1·790°. K ist für Benzol gleich 49; setzen wir diese Werte in die Gleichung (1) ein, so finden wir:

$$M = \frac{49 \times 4{\cdot}47}{1{\cdot}790} = 123.$$

Nun ist die Formel der Essigsäure auf chemischem Wege zu CH_3COOH fest-

[1]) Auf die Abweichungen von dieser Regel werden wir später, bei der Behandlung der sogen. elektrolytischen Dissociation, zurückkommen.

gesetzt worden; diese Formel ergiebt für das Molekulargewicht 60. Da wir nun auf kryoskopischem Wege 123 gefunden haben, so ist dieses ein Beweis für die Annahme, dass die Molekeln der Essigsäure sich in der Benzollösung zu Doppelmolekeln verbinden, dass also Association stattgefunden hat.

Ist das Molekulargewicht (M) einer gelösten Substanz bekannt, und hat man den Gefrierpunkt Δ einer Lösung, welche p-Gramm Substanz in 100 g des Lösungsmittels enthält, bestimmt, so lässt sich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels nach Gleichung (1) berechnen; es ist ja:

$$K = \frac{M\Delta}{p}.$$

Bis dahin haben wir die molekulare Gefrierpunktserniedrigung (K) als eine für jedes Lösungsmittel experimentell zu bestimmende Grösse betrachtet. Thatsächlich haben die ausgedehnten Untersuchungen Raoults[1]) sie zunächst als eine solche ergeben.

Äusserst wichtig ist es aber, dass diese Konstante, wie van't Hoff[2]) gezeigt hat, sich auf thermodynamischem Wege aus anderen Grössen berechnen lässt.

Er wies nach, dass folgende Beziehung besteht:

$$K = \frac{0{\cdot}01991\,T^2}{W}.$$

Hierin ist K die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des betreffenden Lösungsmittels, T die absolute Gefriertemperatur desselben und W dessen latente Schmelzwärme, d. i. die Anzahl Kalorien, welche nötig ist, um 1 g des gefrorenen Lösungsmittels bei der Gefriertemperatur in Flüssigkeit von dieser Temperatur überzuführen.

Mittels dieser Gleichung kann man also für jedes beliebige Lösungsmittel die molekulare Gefrierpunktserniedrigung berechnen, wenn dessen Gefrierpunkt und Schmelzwärme bekannt sind.

Gilt es z. B., die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers mittels dieser Gleichung zu berechnen, so setzen wir:

$$T = 273, \quad W = 80 \text{ Kalorien},$$

$$K = \frac{0{\cdot}01991 \times 273^2}{80} = 18{\cdot}5,$$

während der Versuch für K den Wert 18·6 ergeben hat.

Die nachstehende Tabelle giebt eine Übersicht der in dieser Weise berechneten molekularen Gefrierpunktserniedrigung für verschiedene Lösungsmittel und der Werte, welche der Versuch [unter Benutzung der Gleichung (1) auf S. 124] geliefert hat.

---

[1]) Annales de chimie et de physique (5) **28**, 137 (1883); (6) **2**, 66 (1884).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 481 (1887) und Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 110, S. 69.

Name d. Lösungsm.	Gefrierpunkt	Latente Schmelzw. in Kalorien	$K = \frac{0{\cdot}01991\,T^2}{W}$	$K = \frac{M\,\Delta}{p}$
Wasser	0 °	80	18·5	18·6
Essigsäure	16·7	43·2	38·8	39
Benzol	5·4	30	51	49
Benzophenon	48	21·5	96	95
Diphenylamin	54	24	88·8	88

Ferner ist zu beachten, dass mittels der Gleichung:

$$K = \frac{0{\cdot}01991\,T^2}{W}$$

aus der bekannten molekularen Gefrierpunktserniedrigung (K) eines Lösungsmittels und seiner bekannten Schmelztemperatur (T) die unbekannte latente Schmelzwärme (W) berechnet werden kann.

Vom Standpunkte des Biologen liegt die grosse Bedeutung der Gefrierpunktsmethode in der Thatsache, dass dieselbe uns in den Stand setzt, die Zahl gelöster Molekeln, welche in einem bestimmten Volum physiologischer Flüssigkeiten vorhanden sind, zu ermitteln.

Fig. 32.

Einzelheiten in dieser Richtung werden wir später noch kennen lernen, wenn wir die sogen. elektrolytische Dissociation gelöster Stoffe behandelt haben werden.

Da man häufig, wo es sich um die Bestimmung des Gefrierpunktes physiologisch wichtiger Flüssigkeiten handelt, nur über sehr geringe Mengen der betreffenden Flüssigkeit verfügen kann, so wollen wir noch einen Apparat beschreiben, welcher in solchen Fällen (z. B. bei der Blutuntersuchung) wegen seiner geringen Dimensionen gewisse Vorteile bietet. Das sogen. Depressimeter von J. F. Eijkman[1]) ist in Fig. 32 abgebildet. Es besteht aus einem kleinen Kölbchen von etwa 10 ccm Inhalt, in dessen Hals ein kleines, in Zehntel-, resp. Hundertstelgrade geteiltes Thermometer eingeschliffen ist. Die Handhabung desselben gestaltet sich bei Benutzung für wässerige Flüssigkeiten in derselben Weise, wie früher für den Beckmannschen Apparat beschrieben wurde. Ein isolierender Luftmantel fehlt hier.

Handelt es sich darum, aus der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung (Δ) einer Lösung den osmotischen Druck derselben zu berechnen, so führt folgende Überlegung zum Ziel. Aus unserer Gleichung (1) auf S. 124 berechnet sich:

$$\Delta = \frac{Kp}{M}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 964 (1888).

Die Gefrierpunktserniedrigung einer Rohrzuckerlösung, welche 1 g Zucker auf 100 g Wasser enthält, ist demnach:

$$\Delta = \frac{18{\cdot}6 \times 1}{342} = 0{\cdot}054°.$$

Andererseits wissen wir, dass bei 0° der osmotische Druck dieser Lösung 0·651 Atmosphären beträgt (vgl. S. 102), also bei ihrem Gefrierpunkt ($-0{\cdot}054°$) $0{\cdot}651\,(1 - 0{\cdot}054\,\alpha) = 0{\cdot}650$ Atm. Einer Gefrierpunktserniedrigung von 1 Tausendstelgrad entspricht somit ein osmotischer Druck von $\frac{0{\cdot}650}{54} = 0{\cdot}0120$ Atm.[1])

Wir wollen jetzt untersuchen, wie man

b. die Siedepunktserhöhung,

welche gelöste, nicht flüchtige Stoffe einem Lösungsmittel erteilen, zur Bestimmung des Molekulargewichts derselben herangezogen werden kann. (Ebullioskopie).

Wenn Wasser siedet, so ist bekanntlich die Temperatur der Flüssigkeit 100°, falls die Barometerhöhe 760 mm beträgt. Setzen wir dem siedenden Wasser einen nicht flüchtigen festen Stoff, welcher sich darin löst, zu, so steigt (bei unverändertem Barometerstand) der Siedepunkt.

Zur Bestimmung dieser Erhöhung ist vielfach ein von Beckmann[2]) vorgeschlagener Apparat im Gebrauch, welcher in Fig. 33 gezeichnet ist. Derselbe besteht aus einem Siedegefäss A mit zwei seitlichen Tuben t_1 und t_2; durch t_1 bringt man die abgewogene Substanz in A, während t_2 zur Einführung eines inneren Kühlers K dient. Das Siedegefäss setzt sich nach unten bis über den angepassten Ausschnitt einer Asbestpappe L fort und ruht mit dem Boden auf einem darunter liegenden Drahtnetze D. Unterhalb des Verschlussstopfens r wird das Siederohr durch eine Stativklammer N festgehalten. Drahtnetz und Asbestpappe ruhen auf einem Stativringe. Als Luftmantel gegen äussere Abkühlung dient der Glascylinder G, den man durch Absprengen eines Lampencylinders erhalten kann, und der nach oben durch eine dünne Glimmerplatte oder eine Platte aus anderem Material (Glas, Asbestpapier) abgeschlossen wird.

Die punktierten Fortsetzungen des Gefässes A und des seitlichen Tubus t_1 stellen den Apparat dar, wie er zu Versuchen mit Substanzen, welche die Stopfen angreifen, modifiziert werden kann.

An dem seitlichen Tubus t_2 ist ein punktiert gezeichnetes Chlorcalciumrohr C für alle Fälle vorgesehen, wo hygroskopische Substanzen untersucht werden, oder wo die Temperatur des Kühlwassers unter dem Taupunkt der Luft liegt.

---

[1]) Siehe Fussnote 1 auf Seite 98.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 532 (1889); 21, 239 (1896). Siehe auch die auf S. 119 in der Fussnote genannte Schrift von H. Biltz.

In anderen Fällen kann dasselbe fortfallen ebenso wie die feste Verbindung s zwischen dem äusseren Wasserrohr des Kühlers und dem Tubus t_2. Im letzteren Falle gestattet ein dünner Platindraht, den Kühler in jeder gewünschten Lage festzuhalten. Das äussere Wasserrohr K wird durch Glasansätze verhindert, am Tubus anzuliegen und grössere Schichten Flüssigkeit festzuhalten. Um zu vermeiden, dass Tropfen kondensierter Flüssigkeit auf einmal in das Siedegefäss zurückfallen, was erhebliche Temperaturschwankungen zur Folge haben kann, reicht das Kühlrohr nicht ganz bis in das Siedegefäss hinein und ist am unteren Ende aufgeblasen und seitlich zusammengedrückt. Ein über die Brennerröhre des Brenners B geschobener, horizontal durchbohrter Korkwürfel q gestattet, den Luftzutritt in bequemer Weise zu regulieren.

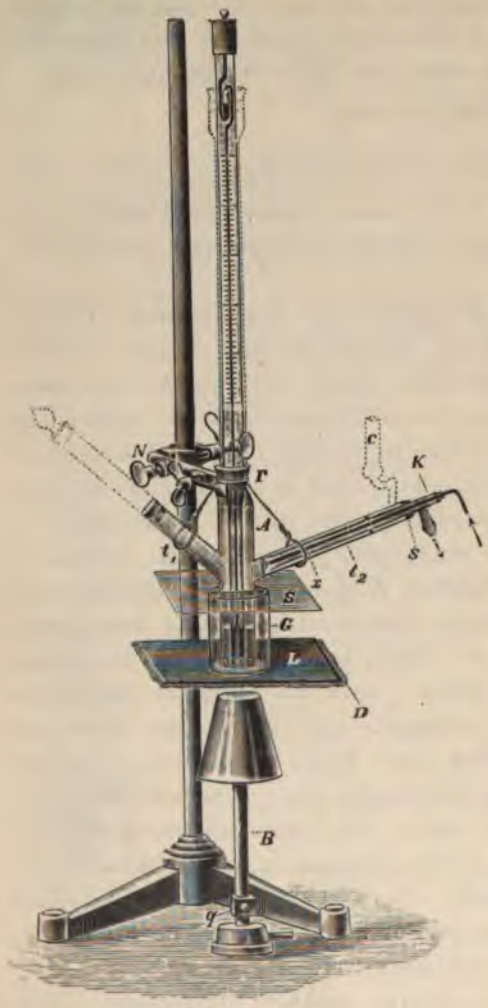


Fig. 33.

Zur Erzielung regelmässigen Siedens der Flüssigkeit im Siedegefäss A bringt man eine Anzahl kleiner Tetraëder aus Platinblech in dasselbe. Beim Sieden soll die Flüssigkeit die Thermometerkugel vollständig bedecken.

Auch hier ist es bequem, die zu untersuchende Substanz, nachdem der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels festgestellt worden ist, in Pastillenform in das Siedegefäss einzuführen[1]).

[1]) Für nähere Einzelheiten, den Gebrauch des Apparates betreffend, sei auf die Originalarbeit von Beckmann hingewiesen.

Zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung wässeriger Lösungen ist der Apparat von Mac-Coy[1]) und Smits[2]), welcher demjenigen Landsbergers[3]) nachgebildet ist, seiner Einfachheit wegen besonders empfehlenswert (Fig. 34). *A* ist das Siedegefäss (180 mm lang und 30 mm Durchmesser), welches am oberen Ende ein Seitenrohr *b*, am unteren Ende eine aufgebogene Kapillare (3 mm Lumen) *a* besitzt.

Dieses Siedegefäss wird in einen Glaskolben *B* mit langem, weitem Halse (etwa 50 mm Lumen) mittels eines Korkes luftdicht eingesetzt. *C* ist ein seitlicher Stutzen, welcher mittels eines Pfropfens verschlossen werden kann. Nachdem *B* teilweise mit Wasser gefüllt ist, giebt man in *A* etwa 25 ccm Wasser und hängt es in *B* ein. In die Flüssigkeit, welche sich in *A* befindet, wird ein Beckmannsches Thermometer eingetaucht.

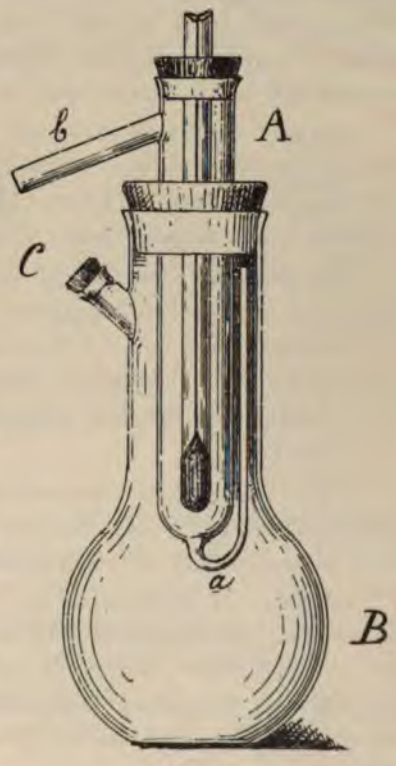


Fig. 34.

Die Kugel des Thermometers ist von einem cylindrischen Körbchen aus Platingaze umgeben (Höhe 5 cm, Durchmesser ein wenig geringer als derjenige des Siedegefässes). Der ganze Apparat wird auf ein Kupferdrahtnetz gesetzt und mittels eines Argandbrenners erhitzt. *C* bleibt dabei geöffnet, bis das Wasser zu sieden anfängt; wird *C* geschlossen, so entweicht der Wasserdampf aus *B* durch das Rohr *a* und verlässt, nachdem er durch das Wasser, welches sich in *A* befindet, gegangen ist, den Apparat bei *b*. Nach einiger Zeit gerät auch das Wasser in *A* ins Sieden, und 1 bis 2 Minuten später zeigt das Thermometer eine konstante Temperatur an.

[1]) American chemical Journal, **23**, 353 (1900).

[2]) Verslagen Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, Juni 1900.

[3]) Vgl. Landsberger, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 358 (1898); Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 422 (1898). Walker u. Lumsden, Journal of the chemical Society **73**, 502 (1898).

Nachdem dieselbe notiert worden ist, öffnet man das Rohr *C* und giebt, nachdem das Thermometer aus dem Siedegefäss genommen ist, eine abgewogene Menge Substanz in das Gefäss. Man setzt das Thermometer wieder an seine Stelle, erhitzt *B* und schliesst, nachdem das Sieden angefangen hat, die Öffnung *C*.

Etwa $1^1/_2$ Minuten, nachdem die Lösung in *A* ihre Siedetemperatur erreicht hat (der Siedepunkt bleibt während etwa 3 Minuten bis auf 0·001° konstant), öffnet man schnell das Rohr *C*, verschliesst *b* mit einem Pfropfen, nimmt *A* aus *B* heraus und lässt den Apparat abkühlen. Sodann bringt man *A* (mit Thermometer) auf eine Wage, welche das Gewicht bis auf 1 Zentigramm zu ermitteln gestattet.

Ist nun das Siedegefäss mit dem Thermometer vor dem Versuch gewogen worden, so sind jetzt alle Daten zur Bestimmung der Konzentration der Lösung bekannt. Man kennt dann also die Siedepunktserhöhung einer Lösung, deren Konzentration man gleichfalls kennt.

Man beachte, dass bei allen Siedepunktsbestimmungen der Barometerstand grossen Einfluss ausübt. Bei wässerigen Lösungen entspricht eine Steigung von 1 mm des Barometers einer Steigung des Siedepunktes von etwa 36 Tausendstelgrad. Es ist nämlich

bei 760·00 mm Druck der Siedepunkt des Wassers gleich 100·0°,
„ 762·727 „ „ „ „ „ „ „ 100·1°.

Einer Steigung des Barometers von 2·727 mm entspricht also eine Siedepunktserhöhung des Wassers von 0·1°, somit einer Steigung von 1 mm eine Steigung des Siedepunktes um 0·036°.

Ist also der Siedepunkt des reinen Wassers und derjenige einer Lösung bei verschiedenen Barometerhöhen beobachtet worden, so ist eine entsprechende Korrektion anzubringen. Der Versuch lässt sich aber auch in der Weise einrichten, dass man sich von eventuellen Änderungen des Barometers während der Ausführung des Versuchs unabhängig macht.

Man arbeitet dann mit zwei Siedepunktsapparaten: in den ersten giebt man reines Wasser, mittels des zweiten bestimmt man erst den Siedepunkt des reinen Wassers, sodann denjenigen der Lösung. Eine Änderung in der Barometerhöhe während des Versuchs wird dann durch die Änderung des Siedepunktes des Wassers im ersten Apparat angezeigt und kann in Rechnung gezogen werden.

Untersucht man nun in der beschriebenen Weise die Siedepunktserhöhung, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz irgend welcher nicht flüchtiger Substanz aufweist, so ergiebt sich, dass bei verdünnten

Lösungen die Siedepunktserhöhung der Konzentration des gelösten Stoffes proportional ist[1]).

Nachstehende Tabelle giebt hierzu die nötigen Belege. Dieselbe bezieht sich auf wässerige Rohrzuckerlösungen. Unter m ist die Anzahl Mole Zucker pro 100 g Wasser angegeben; t ist die beobachtete Siedepunktserhöhung. Weiter ist der Wert $\frac{t}{m}$ berechnet worden, d. i. also die (fiktive) Erhöhung des Siedepunktes, welche eine Lösung zeigen würde, falls in derselben pro 100 g Wasser 1 Mol des gelösten Stoffes vorhanden ist. Diese letzte Zahl (K_1) nennt man die molekulare Siedepunktserhöhung des Wassers.

m	t	K_1
0·0333	0·17	5·099
0·0999	0·51	5·099
0·1332	0·69	5·174

Bestimmt man für andere Stoffe, wie z. B. Harnstoff u. s. w., gleichfalls die Erhöhung des Siedepunktes, welche sie hervorrufen würden, falls man pro 100 g Wasser 1 Mol derselben löst, so ergiebt sich für K_1 derselbe Wert.

Als Mittel von vielen Bestimmungen, welche mit den wässerigen Lösungen sehr verschiedener Substanzen ausgeführt worden sind, hat sich K_1 gleich 5·2 ergeben.

Die Bedeutung dieser Zahl ist also diese, dass, falls man 1 Mol eines beliebigen Stoffes[2]) in 100 g Wasser lösen würde, die Siedepunktserhöhung 5·2° betragen würde. (Diese Lösung würde also bei normalem Barometerstande bei 105·2° sieden.) Jedes Lösungsmittel ergiebt seinen eigenen Wert für die molekulare Siedepunktserhöhung (K_1). Nachstehend sind diese Werte für einige Lösungsmittel angegeben.

	Wasser	Essigsäure	Benzol	Äthylalkohol	Äther
Molek. Siedepunktserhöhung (K_1)	5·2	25·3	26·7	11·5	21·2
Siedepunkt (bei 760 mm)	100	118	80	78	35

Ist das Molekulargewicht des gelösten Stoffes unbekannt, kennt man aber die molekulare Siedepunktserhöhung des Lösungsmittels, so kann man durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung einer Lösung von bekanntem Gehalt an gelöster Substanz das unbekannte Molekulargewicht derselben finden.

Nennen wir die experimentell bestimmte Siedepunktserhöhung, welche 100 g eines Lösungsmittels durch Zusatz von p-Gramm Substanz aufweist, δ, und ist K_1

[1]) Vgl. das analoge Verhalten des Gefrierpunkts auf S. 123.

[2]) Vgl. Fussnote S. 124.

die molekulare Siedepunktserhöhung dieses Lösungsmittels, so sind, wenn M das unbekannte Molekulargewicht der betreffenden Substanz ist, in 100 g Lösungsmittel $\frac{p}{M}$ Mole gelöster Substanz vorhanden.

Da nun 1 Mol gelöster Substanz in 100 g Lösungsmittel eine Siedepunktserhöhung von K_1-Grad herbeiführen würde, so finden wir M aus dem Ansatze:

$$\delta : K_1 = \frac{p}{M} : 1,$$

$$M = \frac{K_1 p}{\delta}. \qquad (1)$$

Als Beispiel sei folgender Versuch angeführt: Die Siedepunktserhöhung einer Lösung von 4·80 g Salicylsäure $C_6H_4(OH)COOH$ in 100 g Äthylalkohol wurde auf 0·405° festgestellt. Da K_1 für Äthylalkohol (siehe die Tabelle auf S. 131) gleich 11·5 ist, berechnet sich M nach der Gleichung:

$$M = \frac{11{\cdot}5 \times 4{\cdot}80}{0{\cdot}405} = 136,$$

während die Formel $C_6H_4(OH)COOH$ die Zahl 138 liefert.

Ist das Molekulargewicht (M) einer gelösten Substanz bekannt, und hat man die Siedepunktserhöhung δ einer Lösung, welche p-Gramm gelösten Stoffes in 100 g Lösungsmittel enthält, bestimmt, so lässt sich die molekulare Siedepunktserhöhung (K_1) aus Gleichung (1) berechnen:

$$K_1 = \frac{M\delta}{p}.$$

Wie die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, so lässt sich auch die molekulare Siedepunktserhöhung auf thermodynamischem Wege herleiten (van't Hoff-Arrhenius[1]). Ist die Siedetemperatur eines Lösungsmittels nach der absoluten Temperaturskala T_1, ihre latente Verdampfungswärme (d. i. die Anzahl Kalorien, welche erfordert wird, um 1 g des Lösungsmittels bei der Siedetemperatur in Dampf von derselben Temperatur überzuführen) gleich W_1, so gilt nach Arrhenius:

$$K_1 = \frac{0{\cdot}01991\, T_1^{\,2}}{W_1}.$$

Gilt es z. B., die molekulare Siedepunktserhöhung des Wassers nach dieser Formel zu finden, so ist $T_1 = 100 + 273 = 373$; $W_1 = 536{\cdot}6$ Kalorien zu setzen.

$$K_1 = \frac{0{\cdot}01991 \times 373^2}{536{\cdot}6} = 5{\cdot}16.$$

Ganz analog dem früher bei Besprechung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung Mitgeteilten lässt sich aus der bekannten molekularen Siedepunktserhöhung (K_1) und der bekannten Siedetemperatur (T_1) eines Lösungsmittels die unbekannte latente Verdampfungswärme (W_1) nach obiger Gleichung berechnen.

Handelt es sich ferner darum, aus der beobachteten Siedepunktserhöhung (δ) einer Lösung den osmotischen Druck derselben zu berechnen, so bemerken wir,

[1] Zeitschrift für physikal. Chemie **4**, 550 (1889).

dass die Siedepunktserhöhung einer einprozentigen Zuckerlösung sich nach der Gleichung (1) auf S. 132 zu:

$$\delta = \frac{K_1 p}{M}$$

berechnet, worin $K_1 = 5{\cdot}2$; $p = 1$; $M = 342$,

also:

$$\delta = \frac{5{\cdot}2 \times 1}{342} = 0{\cdot}015°.$$

Nun ist andererseits der osmotische Druck dieser Lösung bei 0° gleich 0·651 Atm., also bei der Siedetemperatur $100 + 0{\cdot}015° = 100{\cdot}015°$ gleich $0{\cdot}651(1 + \alpha t)$ $= 0{\cdot}651\left(1 + \frac{100{\cdot}015}{273}\right)$ Atm. $= 0{\cdot}8892$ Atm.

Einer Siedepunktserhöhung von 15 Tausendstelgrad entspricht demnach ein osmotischer Druck von 0·8892 Atm., somit einer solchen von 1 Tausendstelgrad ein osmotischer Druck von $\frac{0{\cdot}8892}{15} = 0{\cdot}0592$ Atm.[1])

[1]) Vgl. Fussnote 1 auf Seite 98.

Elfter Vortrag.

Die elektrolytische Dissociation.

Wie die beiden Gesetze von Boyle und Gay-Lussac für verdünnte Gase sich dahin zusammenfassen lassen, dass das Produkt von Druck und Volum einer bestimmten Gewichtsmenge eines Gases der absoluten Temperatur proportional ist, so lassen sich die Gesetze von Boyle-van't Hoff und Gay-Lussac-van't Hoff, welche wir für verdünnte Lösungen als gültig erkannt haben, in einer analogen Form aussprechen: das Produkt von osmotischem Drucke und Volum einer bestimmten Gewichtsmenge gelöster Substanz ist der absoluten Temperatur proportional.

Ist der betreffende osmotische Druck gleich P, das Volum der Lösung V, die absolute Temperatur T, so nimmt dieses Gesetz folgende Gestalt an:

$$PV = RT, \qquad (1)$$

worin R ein Proportionalitätsfaktor ist, den man die Gaskonstante nennt, und welcher sowohl für unzersetzte Gase wie für viele Lösungen denselben numerischen Wert 1·991 besitzt.

Während nun Stoffe, wie Rohrzucker, Harnstoff u. dergl., in Wasser gelöst, diesem Gesetze gehorchen und also einen osmotischen Druck ausüben, der sich mittels dieser Gleichung berechnen lässt, zeigte sich schon bald nach der Aufstellung dieser Gesetze, dass sehr wichtige Gruppen von Stoffen, wie die anorganischen starken Säuren, die Basen und Neutralsalze grosse Abweichungen aufweisen.

Der osmotische Druck dieser Stoffe [somit auch die diesem Drucke proportionale Gefrierpunktserniedrigung (vgl. S. 127) und Siedepunktserhöhung (vgl. S. 133)] ergab sich bedeutend höher, als die Berechnung aus obiger Gleichung.

Um nun die durch den Versuch ermittelten osmotischen Drucke mit der Gleichung in Übereinstimmung zu bringen, führte van't Hoff einen Faktor ein, welchen er i nannte, und schrieb Gleichung (1) für solche abnorme Stoffe in folgender Form:

$$PV = iRT. \qquad (2)$$

i drückt hierin also aus, wievielmal der osmotische Druck einer gewissen Lösung auf experimentellem Wege grösser gefunden wird, als man ihn nach der Gleichung:

$$PV = RT$$

berechnet.

So fand Arrhenius z. B., dass eine Lösung, welche 0·682 g $NaCl$ pro 100 g Wasser enthielt, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·424° zeigte; 1 Mol = 58·5 g $NaCl$ pro 100 g Wasser würde demnach eine Gefrierpunktserniedrigung von $\frac{58{\cdot}5}{0{\cdot}682} \times 0{\cdot}424 = 36{\cdot}3°$ ergeben haben.

Nun haben wir aber früher gesehen, dass die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers gleich 18·6° ist. Die Gefrierpunktserniedrigung (und gleichfalls der osmotische Druck P, welcher derselben proportional ist) ist in dieser Lösung also $\frac{36{\cdot}3}{18{\cdot}6} = 1{\cdot}95$ mal grösser, als das Gesetz $PV = RT$ erheischen würde. Es ist demnach i in diesem Falle 1·95, und das Verhalten der Lösung lässt sich durch die Gleichung:

$$PV = 1{\cdot}95\, RT$$

zum Ausdruck bringen.

Zur Zeit der Aufstellung der Gesetze des osmotischen Druckes waren nun auf dem Gebiete der verdünnten Gase derartige Abweichungen vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetze bekannt. In den Fällen, wo diese Abweichungen bestanden, d. h. also, wo der Versuch Werte für den Gasdruck einer bestimmten Gewichtsmenge eines Gases ergeben hatte, welche grösser waren als die, welche sich nach der Gleichung:

$$PV = RT$$

berechnen liessen, hatte man erkannt, dass das betreffende Gas sich dissociierte, d. h. ganz oder teilweise in seine Teilmolekeln zerfallen war.

Erhitzen wir z. B. Chlorammonium (NH_4Cl), so wird dasselbe vergast; ein Teil seiner Molekeln NH_4Cl zersetzt sich in NH_3 und HCl. Die Folge dieser Spaltung ist nun, dass der Druck des Gases mehr zunimmt, als der Temperaturerhöhung entspricht, da jetzt in einem bestimmten Volum statt einer Molekel (NH_4Cl) zwei Molekeln ($NH_3 + HCl$) vorhanden sind.

Da also bei den verdünnten Gasen eine derartige Erhöhung des Gasdruckes durch das Eintreten einer Dissociation erklärt wurde, glaubte van't Hoff, die Richtigkeit seiner Gesetze doch aufrecht erhalten zu können, als Arrhenius ihn brieflich auf die Wahrscheinlichkeit aufmerksam gemacht hatte, dass man bei den Säuren, Basen und Salzen, welche

die erwähnten Abweichungen in wässeriger Lösung aufwiesen, eine Spaltung in Ionen vor sich hat[1]).

Ehe wir nun auf diese Verhältnisse näher eingehen, wollen wir die Begriffe Elektrolyt, Elektrolyse und Ion näher ins Auge fassen:

Ein Elektrolyt [dieser Name, sowie die weitere Nomenklatur auf diesem Gebiete rühren von Faraday[2]) 1791—1867 her] ist eine chemische Verbindung, welche in geschmolzenem oder gelöstem Zustande den elektrischen Strom leitet. Geht ein solcher Strom durch einen Elektrolyten oder durch dessen Lösung, so finden darin gewisse Umsetzungen statt, welche man unter dem Namen Elektrolyse zusammenfasst.

Die Stelle, an welcher der Strom in den Elektrolyten (in die Lösung) hineintritt, resp. denselben (dieselbe) verlässt, nennt man die Elektroden. Als Elektroden benutzt man meistens Metalle oder Kohle.

Man unterscheidet die beiden Elektroden durch die Namen: Anode und Kathode. Die mit Elektrizität beladenen Teilchen, deren Summe eine Molekel des Elektrolyten bildet, nennt man die Ionen des Elektrolyten. Die Ionen, welche durch den Strom zur Anode getrieben werden, nennt man die Anionen, diejenigen, welche zur Kathode wandern, die Kationen des Elektrolyten.

So ist z. B. *NaCl* ein Elektrolyt; *Na*˙ und *Cl*′ sind seine Ionen[3]). *Na*˙ ist das Kation, *Cl*′ das Anion; bei der Elektrolyse einer *NaCl*-Lösung wandert das Kation (*Na*˙) zur Kathode, das Anion (*Cl*′) zur Anode.

Im Sinne von Clausius[4]) sind in der Lösung eines Elektrolyten schon vor dem Durchleiten des Stromes die Bestandteile eines grösseren oder geringeren Teiles der aufgelösten Molekeln frei vorhanden, welche sich in allen Richtungen durch die Lösung bewegen. Nur die Gegenwart freier Ionen macht es möglich, dass eine dergleiche Lösung den Strom überhaupt leitet, denn nach Faradays Untersuchungen ist der Transport elektrischer Ladungen, wie derselbe bei der Leitung der Elektrizität in Elektrolyten stattfindet, nur möglich durch eine Bewegung der Ionen, welche diese Ladungen besitzen.

Lösen wir festes Chlornatrium in Wasser auf, so wird nach der Clausiusschen Hypothese ein Teil der Molekeln *NaCl* in die Ionen *Na*˙ und *Cl*′ zerfallen; unterwirft man nun diese Lösung der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 481 (1887).

[2]) Experimental Researches. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 81, 86, 87. Leipzig 1896—1897.

[3]) Durch ˙ und ′ kann man nach Ostwalds Vorgang die Kationen, resp. Anionen eines Stoffes bezeichnen.

[4]) Poggendorffs Annalen **101**, 338 (1857).

Elektrolyse, so wird der Strom die Ionen, welche sich anfänglich in allen Richtungen durch die Lösung bewegen, orientieren, d. h. die freien positiven Ionen in die eine Richtung, die freien negativen Ionen in die andere treiben.

Erreichen die Ionen die Elektroden, so können sie dort ihre elektrischen Ladungen abgeben, sich entladen.

Demnach wäre nicht die Wirkung des Stromes, sondern der Lösungsakt die Ursache des Entstehens freier Ionen.

So leitet z. B. die reine 100prozentige Schwefelsäure den elektrischen Strom nicht. Es sind also in derselben keine freien Ionen vorhanden. Setzen wir der Säure Wasser zu, so wirkt dasselbe dissociierend auf die Schwefelsäure, d. h. es bilden sich freie Ionen, und infolgedessen leitet das Gemisch den elektrischen Strom jetzt wohl.

Die Fähigkeit des Wassers (resp. eines anderen Lösungsmittels), einen Stoff in seine Ionen zu zerlegen, nennt man die „dissociierende Kraft" des Wassers.

Diese Fähigkeit ist für verschiedene Lösungsmittel eine sehr verschiedene; das Wasser hat von den bis dahin in dieser Richtung untersuchten Stoffen wohl die grösste dissociierende Kraft[1]), doch auch Ameisensäure, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, schweflige Säure, Ammoniak besitzen diese Fähigkeit. Welchen Eigenschaften diese Stoffe dieses Verhalten zu verdanken haben, ist bis dahin noch nicht sichergestellt worden[2]).

Dass in einem in Wasser gelösten Elektrolyten thatsächlich freie Ionen vorhanden sind und darin nicht erst durch die Wirkung des elektrischen Stromes entstehen, kann nachstehender Versuch Ostwalds beweisen (Fig. 35).

In ein U-förmig gebogenes Glasrohr *abcd* wird verdünnte Schwefelsäure gegeben; *bc* ist eng und etwa 40 cm lang, während *a* und *d* den Durchmesser eines Reagensrohres besitzen. *a* und *d* werden mit Kautschukpfropfen verschlossen. Durch den Pfropfen in *a* steckt man eine amalgamierte Zinkstange, an welche ein Kupferdraht P_1 gelötet ist. Den Pfropfen in *d* durchsetzt ein Manometerrohr *M*, welches mit Wasser gefüllt ist, dem zur Färbung eine Spur Methylenblau zugesetzt wird. Bei *p* ist ein Platindraht P_2 in das Glas eingeschmolzen.

Verbindet man nun P_1 mit dem positiven Pole einer Akkumulatoren-

[1]) Vielleicht übertrifft diejenige des Wasserstoffsuperoxyds diejenige des Wassers. Vergl. Calvert, Drudes Annalen, **1**, 483 (1900).

[2]) Vgl. die Litteraturzusammenstellung über diesen Gegenstand bei H. C. Jones, American Chemical Journal **25**, 232 (1901).

batterie, aus 5 bis 6 Zellen bestehend, so beobachtet man, wenn P_2 mit dem negativen Pol in Verbindung gebracht wird, sofort das Eintreten einer Wasserstoffentwickelung am Platindraht p.

Hätte der Strom nun erst die Schwefelsäure zu zersetzen zur Bildung des Wasserstoffs, welchen wir entweichen sehen, so hätten die beiden Wasserstoffionen, welchen das SO_4-Ion von dem Zink entzogen wäre, den mehr als 40 cm langen Weg $abcp$ zurückzulegen, ehe sie bei p frei werden könnten. Nun haben aber diesbezügliche Versuche [1]) sowie die Rechnung gelehrt, dass zur Durchwanderung eines solchen

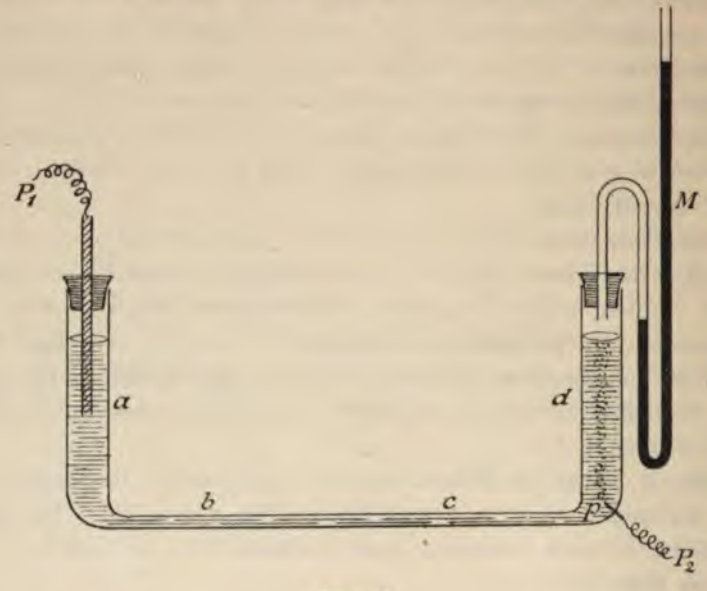


Fig. 35.

Weges eine Zeit von mehreren Stunden in Anspruch genommen wird. Da wir nun beobachten, dass die Wasserstoffentwickelung bei p in demselben Augenblick erfolgt, wo der Strom geschlossen wird, so lässt sich hieraus folgern, dass bereits vor dem Stromschluss freie Wasserstoffionen in der Nähe von p vorhanden gewesen sind; beim Schliessen des Stromes geben diese Ionen ihre elektrische Ladung an p ab und entweichen in elektrisch-neutralem Zustande, d. i. gasförmig in die Flüssigkeit.

[1]) Nernst, Zeitschrift für Elektrochemie **3**, 308 (1896—1897). O. Lodge, Report of the British Association **1887**, 589. W. C. Dampier Whetham, Philosophical Transactions of the Royal Society **184**, 337 (1894). Masson, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 501 (1899).

Arrhenius[1]) hat nun unter Zugrundelegung der Clausiusschen Hypothese, sowie der Thatsachen, welche auf dem Gebiete der Dissociation verdünnter Gase bekannt geworden waren, eine Theorie entwickelt, welche die Abweichungen, welche der osmotische Druck in verdünnten Lösungen von den einfachen van't Hoffschen Gesetzen qualitativ und quantitativ erklären kann. Diese Theorie, die Theorie der elektrolytischen Dissociation (so nennt man den Zerfall der Elektrolyte in ihre Ionen), wollen wir jetzt näher betrachten.

Wir haben bereits gesehen, dass die Abweichungen, welche der Gasdruck verdünnter Gase unter bestimmten Verhältnissen zeigen kann, auf den Zerfall der betreffenden Stoffe in ihre Teilmolekeln zurückgeführt werden konnte. In derselben Weise führt nun Arrhenius die Abweichungen, welche der osmotische Druck verdünnter Lösungen in vielen Fällen aufweist, auf den Zerfall der gelösten Substanz in ihre Ionen zurück.

Lösen wir einen Elektrolyten, wie z. B. *NaCl*, in Wasser, so zerfällt derselbe teilweise in die Ionen $Na^{\cdot}$ und Cl'[2]). Jedes dieser Ionen verhält sich wie eine selbständige Molekel und übt also seinen eigenen osmotischen Druck aus. Der osmotische Druck der Lösung, welchen wir (z. B. in dem Pfefferschen Osmometer oder durch Gefrierpunktserniedrigung, resp. Siedepunktserhöhung) ermitteln können, setzt sich somit aus den osmotischen Drucken der nichtdissociierten Molekeln, sowie aus denjenigen der vorhandenen Ionen zusammen.

Könnte man nun in irgend welcher Weise ermitteln, welcher Teil der gelösten Molekeln in seine Ionen zerfallen ist, so könnte man nach van't Hoffs Gesetz den osmotischen Druck der Lösung berechnen. Dieses leuchtet ein, wenn wir überlegen, dass, falls die Anzahl (unzersetzter) Molekeln und Ionen in einem bestimmten Volum der Lösung bekannt ist, wir die Gesamtzahl der Molekeln kennen, welche zu dem osmotischen Drucke beitragen, da jedes Ion sich wie eine selbständige Molekel verhält.

Gleichfalls ist es dann auch deutlich, dass der osmotische Druck einer Lösung, in welcher der gelöste Stoff in Ionen gespalten ist, grösser ist als derjenige einer Lösung, in welche ursprünglich die nämliche Anzahl von Molekeln des Stoffes gebracht wurde, ohne dass aber

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 631 (1887).

[2]) Dass z. B. freie Natriumionen in Wasser existenzfähig sind und darauf nicht unter Bildung von *NaOH* und Wasserstoff einwirken, wie dieses beim metallischen Natrium bekanntlich der Fall ist, ist auf die elektrische Ladung der *Na*-Ionen zurückzuführen, wodurch sich ja gerade das Ion Natrium von dem elektrisch neutralen (metallischen) Natrium unterscheidet.

elektrolytische Dissociation eintrat; denn da die Ionen sich wie selbständige Molekeln verhalten, sind in einem bestimmten Volum der ersten Lösung mehr Molekeln als in dem gleichen Volum der zweiten vorhanden, und je grösser die Anzahl der Molekeln ist, welche sich in einem bestimmten Volum einer Lösung befinden, je grösser ist ja der osmotische Druck dieser Lösung.

Gilt es, die quantitative Seite der Frage zu behandeln, so haben wir zu untersuchen, in welcher Weise man ermitteln kann, welcher Teil eines gelösten Elektrolyten in seine Ionen zerfallen ist, d. h. wie sich die Bestimmung des Dissociationsgrades der Elektrolyten gestaltet. Arrhenius hat hier den Weg gezeigt. Lösen wir einen Elektrolyten in Wasser auf, so zerfällt ein Teil seiner Molekeln in dessen Ionen: diese Moleküle nennen wir mit Arrhenius aktive im Gegensatz zu denjenigen, welche nicht zerfallen, die wir inaktive Molekeln nennen wollen.

Ist die Anzahl aktiver Moleküle in einem bestimmten Volum der Lösung gleich n, die Zahl der inaktiven gleich m, so sind, falls jede aktive Molekel in k-Ionen zerfallen kann, im ganzen $m + nk$-Teilchen in der Lösung vorhanden.

Was nun den Wert von k betrifft, so sei darauf hingewiesen, dass k für $NaCl$ gleich 2 ist, da jede Molekel $NaCl$ in zwei Ionen ($Na^{\cdot}$ und Cl') zerfallen kann; so ist für $BaCl_2$ der Wert[1]) von $k = 3$ ($Ba^{\cdot\cdot}$ und Cl', Cl').

Arrhenius macht nun die Annahme, dass bei sehr grosser Verdünnung des Elektrolyten sämtliche inaktive Molekeln aktiv geworden sind, d. h. also, dass bei sehr grosser Verdünnung des gelösten Stoffes alle Molekeln desselben in ihre Ionen zerfallen sind.

Unter dem Dissociationsgrad des gelösten Elektrolyten (α) verstehen wir nun das Verhältnis zwischen der Anzahl aktiver Moleküle und der Summe der aktiven und inaktiven. Wir setzen also bei Definition:

$$\alpha = \frac{n}{m + n}$$

und werden nachweisen, dass eine einfache Beziehung zwischen diesem Werte von α existiert und demjenigen von i, welcher, wie wir gesehen haben, angiebt, wievielmal der experimentell bestimmte Wert des osmotischen Druckes einer Lösung grösser ist als derjenige, welcher sich nach der Gleichung: $PV = RT$ berechnet.

[1]) Elektrolyte, welche wie $NaCl$ in zwei Ionen zerfallen können, nennt man binäre Elektrolyte; solche wie $BaCl_2$, die deren drei liefern können, ternäre.

In erster Linie bemerken wir, dass der osmotische Druck in Lösungen von Elektrolyten deshalb bei Anwendung dieser Gleichung zu klein berechnet wird, weil wir in derselben nur diejenige Anzahl Moleküle, welche wir zur Lösung benutzt haben, in Rechnung ziehen. Manche dieser Molekeln erleiden aber, wie wir jetzt wissen, eine Spaltung in ihre Ionen, welche sich wie selbständige Molekeln verhalten; die Zahl der Molekeln ist also nach der Auflösung eine grössere geworden.

Demnach giebt nun i das Verhältnis an zwischen der Anzahl Molekeln, welche thatsächlich in der Lösung vorhanden sind, und derjenigen, welche darin vorhanden sein würde, falls keine Ionenspaltung stattgefunden hätte.

Wieviel Molekeln befinden sich nun thatsächlich in der Lösung? Erstens m inaktive, sodann n aktive, welche jede für sich k-Ionen (Molekeln) liefern, also im ganzen $m + nk$-Molekeln.

Die Anzahl Moleküle, welche vorhanden sein würde, falls keine Spaltung in Ionen stattfände, beträgt offenbar m inaktive $+ n$ aktive Molekeln, also im ganzen $m + n$-Molekeln.

Dann ist also:

$$i = \frac{m + nk}{m + n}.$$

Nun ist aber:

$$\alpha = \frac{n}{m + n}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergiebt sich:

$$i = 1 + (k - 1)\alpha.$$

Wenn es somit eine geeignete Methode gäbe, um für die Lösung eines Elektrolyten den Dissociationsgrad α zu ermitteln, so könnte man i berechnen, und dieser Wert müsste dann, wenn unsere vorherigen Betrachtungen richtig gewesen sind, mit dem Werte von i übereinstimmen, welchen wir aus der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, resp. Siedepunktserhöhung derselben Lösung gefunden haben. Wir können dieses Ergebnis auch so ausdrücken: durch die Bestimmung von α können wir den Wert von i ermitteln, mit welchem RT in der van't Hoffschen Gleichung:

$$PV = RT$$

multipliziert werden muss, damit dieselbe auch Gültigkeit besitzt für die Lösungen des betreffenden Elektrolyten.

Man kann nun den Dissociationsgrad α gelöster Elektrolyte nach Arrhenius ermitteln durch die

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

(Methode von Kohlrausch.)

Ehe wir nun näher auf die Bestimmung von α eingehen, möchte ich Sie von den schönen Untersuchungen F. Kohlrauschs und seiner Mitarbeiter in Kenntnis setzen, deren Verständnis für unsere ferneren Betrachtungen unbedingt notwendig ist[1]). Diese Arbeiten wurden bereits mehrere Jahre vor der Entwickelung der Theorie der elektrolytischen Dissociation unternommen und sind bis in die neueste Zeit fortgesetzt worden.

Kohlrausch bestimmte den Widerstand, welchen verschiedene Elektrolyte in wechselnder Verdünnung dem elektrischen Strom bieten.

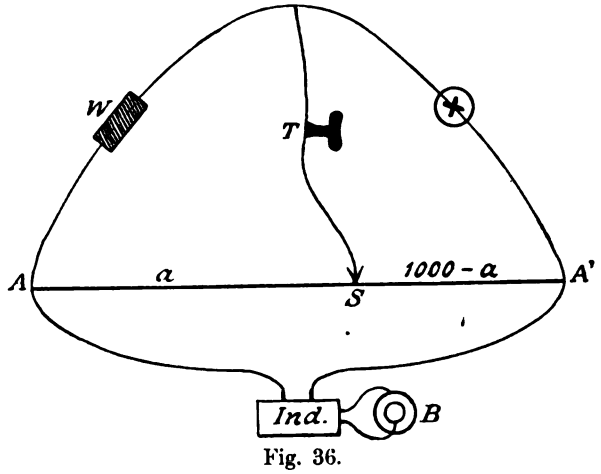


Fig. 36.

Das Verfahren, welches er zu diesem Zwecke ausarbeitete, und welches Resultate von sehr grosser Genauigkeit liefert, ist folgendes:

Der Widerstand der betreffenden Lösung wird in der Wheatstoneschen Kombination, sogen. Wheatstonesche Brücke, welche Sie alle kennen, gemessen, indem man denselben (bei bestimmter Temperatur) mit einem Widerstande von bekannter Grösse vergleicht.

In Fig. 36 ist die Schaltung der Apparate, welche wir sogleich näher beschreiben wollen, angegeben. X ist das Gefäss, in welchem

[1]) Die Arbeiten auf diesem Gebiete sind zusammenfassend dargestellt in: Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898.

Die Behandlung der Methode, welche wir hier geben, bezieht sich hauptsächlich auf die Bedürfnisse des Physiologen und Biologen.

sich die Lösung, deren Widerstand wir bestimmen wollen, befindet (Widerstandsgefäss).

Man kann demselben sehr verschiedene Gestalt geben, welche abhängt von der Grösse des Widerstands, den die betreffende Lösung besitzt. Fig. 37 stellt die Form dar, welche Arrhenius vorgeschlagen hat, und welche vielfach im Gebrauch ist.

Zwei kreisförmige starke Platinbleche von 3 bis 4 cm Durchmesser werden an starke Platindrähte geschweisst und mit Gold gelötet. Diese Drähte sind in Glasröhren b_1 und b_2 eingeschmolzen, welche mittels Marineleim oder dergl. in den Ebonitdeckel d des Gefässes aa eingekittet sind. Dem Deckel giebt man mittels einer tiefeingeschnittenen Rille eine feste Lage auf dem Gefäss. Ein Thermometer t wird durch eine Öffnung des Deckels bis in die Lösung hinabgelassen. In b_1 und b_2 giebt man Quecksilber und steckt in dasselbe die dicken Zuleitungsdrähte g_1 und g_2 aus Kupfer, welche den Anschluss an die Wheatstonesche Brücke vermitteln.

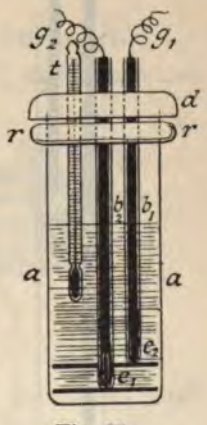


Fig. 37.

Die Distanz zwischen den Elektroden e_1 und e_2 wählt man grösser oder kleiner, je nachdem es sich um Lösungen kleineren oder grösseren Widerstandes handelt.

Man fülle das Gefäss aa stets bis zur selben Höhe an; zweckmässig ist es, mit einem Diamanten eine Marke auf die Gefässwand anzubringen. Der Glascylinder aa wird am oberen Ende durch einen dicken Kautschukring (Schirmring) gesteckt und dann in ein Holzbrett eingehängt, welches auf dem Rande des in Fig. 1 abgebildeten Thermostaten derart aufliegt, dass aa sich im Wasser des Thermostaten befindet. Der Kautschukring verhindert, dass das Gefäss durch die Öffnung des Brettes in den Thermostaten hinabfällt.

Die Platinelektroden e_1 und e_2 werden platiniert, d. h. mit einer Schicht Platinschwarz (fein verteiltem Platin) bedeckt. Hierdurch wird in den meisten Fällen das sogen. Tonminimum der Telephons, über welches wir sogleich sprechen werden, verschärft.

Das Platinieren führt man folgenderweise aus: In das Widerstandsgefäss bringt man eine Lösung von folgender Zusammensetzung [1]) (Lummer und Kurlbaum):

[1]) Kohlrausch und Holborn, l. c. S. 9.

30 g Wasser,
1 g Platinchlorid,
0·08 g Bleiacetat.

Sodann verbindet man den Draht g_1 abwechselnd während 2 bis 3 Minuten mit dem positiven Pol einer Akkumulatorenbatterie, während g_2 mit dem anderen Pole verbunden wird. Es soll dabei eine ziemlich starke Gasentwickelung stattfinden. Nach etwa 10 Minuten sind die beiden, ursprünglich blanken Platinelektroden, welche man vorher mit warmer, konzentrierter Salpetersäure gereinigt hatte, mit einer samtschwarzen Schicht von fein verteiltem Platin bedeckt. Man setzt die Elektroden nun während einiger Tage in öfters erneuertes Wasser zur Entfernung der Platinierungsflüssigkeit, welche dem Überzuge ziemlich hartnäckig anhängt.

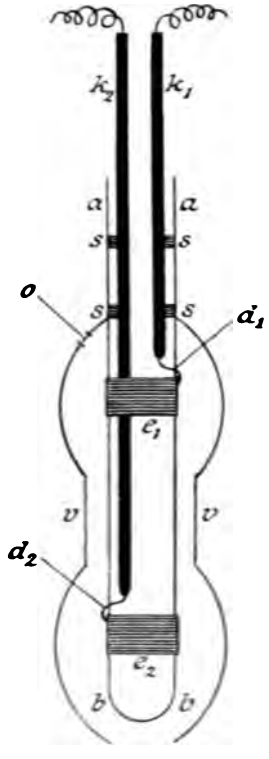


Fig. 38.

Ein Apparat, welcher im Gebrauch sehr bequem ist und besonders deshalb empfohlen werden kann, weil die Elektroden desselben gegen Verschiebung geschützt sind, ist die sog. Tauchelektrode nach Kohlrausch (Fig. 38). Um ein Glasrohr *aabb* sind zwei Streifen e_1 und e_2 aus Platinblech gelegt, welche mittels dünner Platindrähte befestigt werden. Diese Streifen bilden die Elektroden. An das Rohr *aabb* ist ein Glasmantel *sv*, welcher bei *vv* verjüngt ist, angeschmolzen, welcher die Elektroden gegen Verschiebung schützt. Am unteren Ende ist dieser Mantel offen, am oberen Ende besitzt er ein kleines Loch *O*, welches der Luft den Ausweg gestattet, wenn man den ganzen Glaskörper in die betreffende Lösung eintaucht.

Die Verjüngung *rr* hat den Zweck, den Widerstand zwischen den Elektroden zu vergrössern. In das Rohr *aabb* sind zwei dünne Röhrchen k_1 und k_2 mittels der Glasstücke *ssss* eingeschmolzen. An ihrem unteren Ende tragen diese Röhrchen dünne Platindrähte d_1 und d_2, welche den Elektroden als Zuleitungen dienen. k_1 und k_2 werden mit Quecksilber angefüllt und durch Kupferdrähte in die Wheatstonesche Brücke eingeschaltet.

Die ganze Tauchelektrode wird in einem kleinen Glascylinder, welcher die Lösung, deren Widerstand bestimmt werden soll, enthält,

untergebracht. Es ist darauf zu achten, dass die Öffnung O niemals untergetaucht werde. Die Platinierung der Elektroden e_1 und e_2 erfolgt in derselben Weise, wie oben beschrieben wurde.

Kehren wir jetzt wieder zu der in Fig. 36 gezeichneten Schaltung zurück. W ist ein Rheostat (Widerstandssatz), in welchen sich beliebige Drahtwiderstände einschalten lassen.

AA ist ein dünner Platindraht, welcher an einer ein Meter langer, in Millimeter geteilten Skala aus Holz, ausgespannt ist (Fig. 39). Auf diesem Draht, welcher ein gleichmässiges elektrisches Kaliber besitzen soll[1]), d. h. dass gleiche Längen des Drahtes dem elektrischen Strome einen gleichen Widerstand leisten sollen, kann sich der Schleifkontakt S bewegen, welcher durch Niederdrücken mit dem Draht in Kontakt gebracht werden kann.

T in Fig. 36 ist ein empfindliches Telephon, während Ind. ein sehr kleines Ruhmkorffsches Induktorium vorstellt, das von einem

Fig. 39.

Akkumulator B getrieben wird. Dieses Induktorium soll einen hohen Ton geben. Damit dieser Ton bei der Arbeit nicht störe, stellt man das Induktorium zweckmässig in eine Schachtel, welche mit Filz ausgefüttert ist.

Soll nun der Widerstand einer Lösung, welche sich in dem Gefäss X befindet, bestimmt werden, so bringt man, nachdem das Induktorium in Gang gesetzt worden ist, einen gewissen Widerstand in den Rheostaten und verschiebt den Schleifkontakt S so lange auf dem Draht AA, bis das Telephon keinen Ton mehr giebt: schweigt. Da es nun meistens nicht gelingt, das Telephon vollständig zum Schweigen zu bringen, so sucht man auf AA zwei Stellen, wo der Ton gleiche Intensität besitzt, und nimmt als Stelle des Minimums das Mittel der beiden Ablesungen.

---

[1]) Jeder Messdraht soll von Zeit zu Zeit darauf hin untersucht werden. Eine bequeme Methode ist diejenige von Strouhal und Barus, Wied. Ann. **10**, 326 (1880). Kohlrausch und Holborn, l. c. S. 45.

Schweigt das Telephon, so ist der Zweig, in welchem es sich befindet, stromlos, und es gilt dann folgende Beziehung:

$$X : W = (1000 - a) : a,$$

also:

$$X = W \frac{(1000 - a)}{a}.$$

Da nun W und a (also auch $1000 - a$) aus dem Versuch bekannt sind, ist X gleichfalls bekannt.

Ist der Widerstandssatz W z. B. in Ohm geteilt, so kennen wir durch diese Messung den Widerstand, welchen die Lösung besitzt, ausgedrückt in Ohm [1]).

Nun ist aber der Widerstand, welchen eine Lösung zwischen den beiden Elektroden, in unserem Widerstandsgefäss, dem elektrischen Strom bietet, u. a. abhängig von der Distanz und den Dimensionen der Elektroden. Je nachdem die Distanz geringer und die Dimensionen grösser sind, ist der Widerstand ein kleinerer, und umgekehrt. Wollen wir nun die Messungen, welche von verschiedenen Forschern mit verschiedenen Widerstandsgefässen ausgeführt worden sind, untereinander vergleichen, so müssen wir sämtliche Messungen in demselben Masssystem ausdrücken.

Dieses Masssystem ist nun durch die jüngsten Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg mit grosser Genauigkeit festgelegt worden, und es würde sich empfehlen, wenn man sich dessen auch in der medizinischen Litteratur, wo bis dahin eine grosse Verwirrung in dieser Richtung herrscht, bedienen wollte. Dadurch würden sich die umschweifigen Rechnungen, welche man jetzt beim Lesen der Abhandlungen verschiedener Autoren zu machen genötigt ist, umgehen lassen.

Als Einheit der Leitfähigkeit (die Leitfähigkeit eines Körpers ist gleich dem reziproken Wert seines Widerstandes) definieren wir die Leitfähigkeit eines Körpers, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 qcm Querschnitt den Widerstand von 1 Ohm besitzt. Das Leitvermögen, in dieser Einheit ausgedrückt, bezeichnen wir mit $\varkappa$.

Hat also eine Lösung, die sich zwischen zwei Elektroden, welche 1 cm voneinander entfernt sind und 1 qcm Oberfläche besitzen, einen Widerstand von $\frac{1}{\varkappa}$ Ohm, so ist das Leitvermögen dieser Lösung $\varkappa$.

Die äquivalente Leitfähigkeit (Λ) einer Lösung ist das Leitvermögen ($\varkappa$) dieser Lösung dividiert durch die Anzahl Grammäquivalente der gelösten Substanz, welche

---

[1]) Diesen Widerstand werden wir später genau definieren.

pro ccm der Lösung vorhanden sind. Ist diese Anzahl Grammäquivalente pro ccm gleich η, so ist $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$.

Man beachte, dass für einwertige Elektrolyte (wie z. B. $NaCl$) das Äquivalentgewicht (58·5) und das Molekulargewicht (58·5) zusammenfallen, während für zweiwertige (z. B. H_2SO_4) das Äquivalentgewicht (49) gleich der Hälfte des Molekulargewichts (98) ist. Das molekulare Leitvermögen ist also bei zweiwertigen Elektrolyten das Doppelte des Äquivalentleitvermögens.

Wollen wir nun den Widerstand (resp. die Leitfähigkeit) einer Lösung, deren Widerstand in einem beliebigen Widerstandsgefäss gemessen worden ist, auf diese Einheiten reduzieren, so haben wir in erster Linie die sog. Widerstandskapazität des benutzten Gefässes zu bestimmen. Nennen wir dieselbe C, so verstehen wir darunter den Widerstand, welchen eine Lösung, deren Leitfähigkeit gleich der Einheit ist, in diesem Gefässe haben würde.

Besitzt eine Lösung, welche das Leitvermögen $\varkappa$ hat, in unserem Widerstandsgefäss den Widerstand X, so ist:

$$X = \frac{C}{\varkappa}$$

oder:

$$C = \varkappa X. \qquad (1)$$

Handelt es sich um die Bestimmung der Widerstandskapazität unseres Widerstandsgefässes, so bringt man eine Lösung hinein, deren Leitvermögen ($\varkappa$) bekannt ist, und misst den Widerstand, welchen sie in dem Gefässe besitzt (X). Aus dieser Messung ergiebt sich nach Gleichung (1) der Wert von C.

Ist C nun ein für allemal bestimmt worden, so kann man Lösungen, deren Leitvermögen ermittelt werden soll, hinein bringen und den Widerstand (X_1) bestimmen, welchen dieselben zeigen. Ihr Leitvermögen $\varkappa_1$ lässt sich dann berechnen nach der Gleichung:

$$\varkappa_1 = \frac{C}{X_1}.$$

Ist nun in der Wheatstoneschen Brücke für eine Lösung, deren äquivalente Leitfähigkeit wir zu kennen wünschen, der Wert X_1 bestimmt worden, und zwar mittels der Gleichung:

$$X_1 = W_1 \frac{1000 - a_1}{a_1} \text{ (vgl. S. 146)},$$

worin W_1 dann der Widerstand ist, welcher sich in dem Rheostaten W (Fig. 36) befindet, wenn das Telephon schweigt, und a_1 das Stück auf dem Messdraht links von dem Schleifkontakt, so ist:

$$\varkappa_1 = \frac{C}{X_1} = C \frac{a_1}{W_1 (1000 - a_1)}$$

und somit die äquivalente Leitfähigkeit der untersuchten Lösung:

$$\Lambda = \frac{\varkappa_1}{\eta} = \frac{C}{\eta} \frac{a_1}{W_1 (1000 - a_1)}. \qquad (2)$$

Da nun in dieser Gleichung C, die Widerstandskapazität des benutzten Widerstandsgefässes, eine Grösse ist, welche für ein bestimmtes Gefäss eine ein für allemal ermittelte Konstante ist, da ferner η bekannt ist, wenn wir die Konzentration der untersuchten Lösung kennen, also wissen, wieviel Grammäquivalente der gelösten Substanz pro ccm Lösung vorhanden sind, und a_1 und W_1 am Apparate abgelesen worden sind, so kennen wir auch Λ, die äquivalente Leitfähigkeit der untersuchten Lösung.

Da diese sich in hohem Masse mit der Temperatur ändert (1° Temperaturerhöhung entspricht einer Erhöhung der äquivalenten Leitfähigkeit um etwa 2%), so hat man das Widerstandsgefäss, worin sich die Lösung befindet, in einem Thermostaten zu halten.

Ein Beispiel, der Praxis entnommen, kann das Gesagte näher beleuchten. Es soll die molekulare Leitfähigkeit einer $^1/_{64}$-norm. Chlornatriumlösung bei 25° bestimmt werden. Da *NaCl* ein einwertiger Elektrolyt ist, ist die molekulare Leitfähigkeit der äquivalenten Leitfähigkeit gleichzusetzen.

Wir bestimmen in erster Linie die Widerstandskapazität (C) unseres Widerstandsgefässes. Zu diesem Zwecke füllen wir dasselbe mit einer Lösung, deren Leitfähigkeit auf anderem Wege bekannt geworden ist. Dazu wählen wir z. B. eine $^1/_{50}$-norm. *KCl*-Lösung, deren $\varkappa$ bei 25° gleich 0·002765 ist[1]). Jetzt schalten wir unser Gefäss in die Wheatstonesche Brücke und bestimmen den Wert von a auf dem Drahte AA, indem wir die Stelle aufsuchen, wo das Telephon schweigt, resp. das Tonminimum eintritt, während sich ein beliebiger Widerstand W in dem Rheostaten befindet.

Es wird gefunden bei: $W = 75$.

$a = 525$.

Dann ist also der Widerstand, welchen die $^1/_{50}$-norm. *KCl*-Lösung in unserem Gefässe besitzt:

$$X = W \cdot \frac{1000 - a}{a},$$

$$X = 75 \frac{1000 - 525}{525},$$

$$X = 67{\cdot}85$$

und für die Widerstandskapazität unseres Gefässes finden wir siehe Gleichung (1 auf S. 147:

$$C = \varkappa X = 0{\cdot}002765 \times 67{\cdot}85 = 0{\cdot}1876.$$

Nunmehr bringen wir, nachdem wir die Chlorkaliumlösung entfernt haben, die $^1/_{64}$-norm. *NaCl*-Lösung, deren molekulares Leitvermögen wir bestimmen wollen, in das Widerstandsgefäss und spülen es einige Male mit dieser Lösung aus.

Durch Einschaltung in die Wheatstonesche Brücke bestimmen wir jetzt den Widerstand X_1, welchen diese Lösung zeigt.

Man findet, dass das Telephon schweigt, wenn:

$$W_1 = 128 \text{ und } a_1 = 556.$$

Dann ist die molekulare Leitfähigkeit der $^1/_{64}$-norm. *NaCl*-Lösung:

$$\mu = \frac{C}{\gamma} \cdot \frac{a_1}{W_1 (1000 - a_1)}$$ (Vgl. S. 147.)

In diese Gleichung haben wir nun für C den soeben gefundenen Wert 0·1876 zu setzen, für a_1 den Wert 556, für W_1 die Zahl 128, während γ die Zahl der Grammäquivalente *NaCl* in 1 ccm der Lösung gleich $\frac{1}{64000}$ ist, da 1 Grammäquivalent in 64 Litern = 64000 ccm gelöst ist:

$$\mu = \frac{0{\cdot}1876}{\frac{1}{64000}} \cdot \frac{556}{128\,(1000 - 556)},$$

$$\mu = 127{\cdot}4$$

[1]) Vgl. Kohlrausch und Holborn, Tabelle S. 208.

Ostwald[1]) ermittelte diesen Wert zu 116·9, Walden zu 117·9, während unsere Zahl zwischen diese beiden Werte fällt.

Da nach Faradays Untersuchungen die Leitung in Elektrolyten ausschliesslich durch die Ionen zustandekommt, welche die elektrischen Ladungen, die sie tragen, transportieren, so wird die molekulare Leitfähigkeit einer Lösung, ceteris paribus, von der Zahl der freien Ionen abhängen, welche sich in einem bestimmten Volum der Lösung befindet, d. h. die molekulare Leitfähigkeit Λ_V bei einer gewissen Verdünnung (1 Mol gelöster Substanz in V-Litern der Lösung) wird nach Arrhenius dem Dissociationsgrad (α) des Elektrolyten proportional sein. Wir können also sagen:

$$\Lambda_V = K\alpha,$$

worin K ein Proportionalitätsfaktor ist.

Nehmen wir ferner mit Arrhenius an, dass in äusserst (unendlich) verdünnter Lösung sämtliche Molekeln in ihre Ionen zerfallen sind, so ist in diesem Falle $\alpha = 1$.

Die molekulare Leitfähigkeit (Λ_∞) einer solchen äusserst (unendlich) verdünnten Lösung ist also:

$$\Lambda_\infty = K\alpha = K \times 1 = K.$$

Aus den Gleichungen: $\Lambda_V = K\alpha$

und: $\Lambda_\infty = K$

ergiebt sich nun:

$$\frac{\Lambda_V}{\Lambda_\infty} = \alpha,$$

d. h. in Worten: Falls man den Dissociationsgrad (α) einer Lösung bestimmen will, welche 1 Grammäquivalent gelöster Substanz in V-Litern enthält, so bestimme man die äquivalente Leitfähigkeit (Λ_V) dieser Lösung und dividiere dieselbe durch die äquivalente Leitfähigkeit (Λ_∞) einer Lösung, welche dieselbe Substanz in sehr grosser (nahezu unendlicher) Verdünnung enthält.

Es liegt nun die Frage auf der Hand, wie es möglich ist, die Leitfähigkeit einer Lösung von unendlicher Verdünnung zu bestimmen. Die Antwort auf diese Frage lautet dahin, dass es thatsächlich nicht möglich ist, eine derartige Bestimmung auszuführen, aber der Versuch hat gelehrt, dass viele Substanzen bei Verdünnungen von 1 Grammäquivalent pro 1000—2000 Liter bereits zu einem so grossen Teil in ihre Ionen zerfallen sind, dass die äquivalente Leitfähigkeit sich bei weiterer Verdünnung praktisch nicht mehr ändert. Wenn wir also für diese Stoffe die äquivalente Leitfähigkeit bestimmen in Lösungen, welche etwa $^1/_{1000}$—$^1/_{2000}$ Grammäquivalent pro Liter gelöst enthalten,

[1]) Vgl. Kohlrausch und Holborn, l. c. Tabelle S. 163.

so dürfen wir die in dieser Weise gefundene äquivalente Leitfähigkeit als diejenige bei unendlicher Verdünnung (Λ_∞) betrachten.

Nachstehende Tabelle zeigt, dass die äquivalente Leitfähigkeit eines Neutralsalzes wie *NaCl* bis zu einem Grenzwert ansteigt und sich von dort an bei weiterer Verdünnung praktisch nicht mehr ändert. Die Tabelle gilt für 18°; ausserdem findet man in der Tabelle unter $1000\,\eta$ die Anzahl Grammäquivalente *NaCl* pro Liter, sowie den Dissociationsgrad des Chlornatriums, berechnet nach der Formel $\alpha = \frac{\Lambda_V}{\Lambda_\infty}$, worin $\Lambda_\infty = 109{\cdot}7$ gesetzt worden ist.

$1000\,\eta$	Äquivalente Leitfähigkeit (Λ)	Dissociationsgrad (α)
1	74·4	0·68
0·5	80·9	0·73
0·1	92·5	0·84
0·01	102·8	0·93
0·002	106·7	0·97
0·001	107·8	0·98
0·0002	109·2	0·99
0·0001	109·7	1·00

Aus der Tabelle lässt sich ersehen, dass die äquivalente Leitfähigkeit einer Lösung, welche 0·0002 Mol pro Liter enthielt, sich nur wenig ändert, wenn man die Lösung auf die Hälfte verdünnt, während bei höherer Konzentration die Verdünnung (z. B. von 0·002 Mol auf 0·001 Mol pro Liter) noch eine deutliche Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit herbeiführt.

Da der Dissociationsgrad $\alpha = \frac{n}{m+n}$ (vgl. S. 140) das Verhältnis darstellt zwischen der Zahl aktiver (gespaltener) Molekeln und der Gesamtzahl der Moleküle, welche ohne Dissociation in der Lösung vorhanden wären, so bedeutet die Thatsache, dass $\alpha = 0{\cdot}98$ ist in einer Lösung, welche 0·001 Mol-*NaCl* pro Liter enthält, dass von je 100 vorhandenen Molekeln 98 in ihre Ionen zerfallen sind.

Beispielsweise gebe ich hier aus dem enormen Material, das jetzt in der Litteratur vorliegt, eine Tabelle, in welcher die äquivalente Leitfähigkeit einer Anzahl von Salzen, Säuren und einer Base bei 25° verzeichnet ist. Man findet dort unter V in der ersten Kolumne[1]) die Anzahl Liter, in welchen ein Grammäquivalent der betreffenden Substanz

[1]) Es dürfte vielleicht nicht überflüssig sein, hier noch auf die Beziehung, welche zwischen V und η besteht, hinzuweisen. η bedeutet die Anzahl Grammäquivalente gelöster Substanz pro ccm; V ist die Anzahl Liter, in welcher 1 Grammäquivalent der Substanz aufgelöst worden ist.

gelöst ist; die Zahl 32 in dieser Kolumne in Bezug auf $NaCl$ bedeutet also, dass in 32 Litern $1 \times 58{\cdot}5$ g $NaCl$ gelöst sind. Die Zahlenwerte, welche sich unter den Formeln der betreffenden Stoffe befinden, stellen die äquivalente Leitfähigkeit bei 25° vor[1]).

Äquivalente Leitfähigkeit bei 25°.

V	$NaCl$	$TlOH$	$HClO_3$	CH_3COONa	CH_3COOH
32	114·6	230	387	80·5	9·2
64	117·9	238	391	82·7	12·9
128	120·4	244	399	85·1	18·1
256	122·6	248	402	87·0	25·4
512	124·7	248	402	89·0	34·3
1024	125·9	—	402	90·6	49·0

Die Neutralsalze starker anorganischer Säuren, wie $NaCl$, KCl u. s. w., zeigen bei derselben Verdünnung eine äquivalente Leitfähigkeit von der nämlichen Grössenordnung; wie bereits soeben gesagt wurde, erreicht dieselbe bei fortgesetzter Verdünnung einen Grenzwert. Letzteres gilt ebenfalls für die Neutralsalze organischer Säuren, wie z. B. für Natriumacetat.

Bei diesen Stoffen ist der Dissociationsgrad bereits bei nicht sehr hoher Verdünnung ziemlich gross. So ist, wie die Tabelle zeigt, der Dissociationsgrad α für $HClO_3$, wenn 1 Grammäquivalent (= 1 Mol in diesem Falle, da $HClO_3$ ein einwertiger Elektrolyt ist) in 256 Litern gelöst ist, $\frac{\Lambda_{256}}{\Lambda_\infty} = \frac{402}{402} = 1$, d. h. also, dass die Chlorsäure in dieser Verdünnung bereits ganz dissociiert ist.

Die meisten organischen Säuren dagegen, wie z. B. die Essigsäure, sind selbst in hoher Verdünnung nur wenig dissociiert. Wir finden dann auch bei sehr geringen Konzentrationen noch keinen Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit. Daher ist in solchen Fällen die experimentelle Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung nicht möglich, denn falls man selbst die äquivalente Leitfähigkeit einer äusserst verdünnten Lösung eines derartigen Stoffes bestimmen wollte, so würde man dabei einen grossen Fehler machen. Die Leitfähigkeit einer dergleichen Lösung würde nämlich infolge der geringen Dissociation (wenig Ionen pro Volumeinheit der Lösungen!) so gering sein,

---

Wenn in V-Litern 1 Grammäquivalent gelöst ist, so ist pro ccm $\frac{1}{1000\,V}$ Grammäquivalent gelöster Substanz vorhanden, also ist $\eta = \frac{1}{1000\,V}$ oder $V = \frac{1}{1000\,\eta} = 1/10^3\,\eta$.

[1]) Vgl. Kohlrausch und Holborn, wo man ausführliche Tabellen über sämtliche Werte findet.

dass sie von derselben Grössenordnung sein würde, wie die eigene Leitfähigkeit des benutzten Lösungswassers, welche von den darin vorhandenen Spuren von schwer zu entfernenden Verunreinigungen herrührt.

Wir müssen also bei diesen wenig dissociierten Substanzen einen anderen Weg zur Bestimmung von Λ_∞ einschlagen: die Beschreibung dieser Methode und der Prinzipien, auf welchen sie fusst, kann hier nicht gegeben werden.

Die Bestimmung des Dissociationsgrades gelöster Elektrolyte haben wir ursprünglich unternommen mit der Absicht, den Wert von i mittels der Gleichung: $$i = 1 + (k - 1)\alpha$$ zu bestimmen (vgl. S. 141). Ich möchte jetzt Ihre Aufmerksamkeit wieder auf diese Gleichung lenken.

Finden wir z. B. für eine Chlornatriumlösung (bei 18°), welche 0·001 Mol *NaCl* pro Liter enthält, dass $\alpha = 0{\cdot}98$ ist (vgl. die Tabelle auf S. 150), so ergiebt sich jetzt der Wert von i für diese Lösung aus der Gleichung: $i = 1 + (k - 1)\,0{\cdot}98 = 1{\cdot}98$.

Der osmotische Druck dieser Lösung oder die demselben proportionale Gefrierpunktserniedrigung, resp. Siedepunktserhöhung, ist also 1·98 mal so gross als derjenige, welchen man nach der Gleichung: $$PV = RT$$ berechnen würde. Ersetzt man diese Gleichung durch: $$PV = 1{\cdot}98\,RT,$$ so stimmt der hieraus berechnete osmotische Druck der Lösung mit dem Ergebnis des Versuches überein.

Im allgemeinen lässt sich nun sagen: die van't Hoffschen Gesetze für den osmotischen Druck verdünnter Lösungen behalten ihre Gültigkeit, falls man der Dissociation des gelösten Stoffes Rechnung trägt.

Ist der Wert von i für eine Lösung durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung ermittelt worden, so lässt sich α nach der Gleichung: $i = 1 + (k - 1)\alpha$ berechnen.

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1}.$$

Die nachstehende Tabelle, welche sich auf Chlornatriumlösungen bezieht, zeigt, dass α, auf verschiedenen Wegen bestimmt, den nämlichen Wert hat[1]).

[1]) Immerhin findet man noch Abweichungen, welche wohl teilweise auf die Thatsache zurückzuführen sind, dass die Gefrierpunktsbestimmungen bei etwa 0°, die Siedepunktsbestimmungen bei etwa 100°, die Leitfähigkeitsbestimmungen bei 25° ausgeführt worden sind.

Konzentration (Mole pro Liter)	α Durch Bestimmung der Leitfähigkeit	α Durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung
0·001	0·98	0·984
0·01	0·93	0·905
0·1	0·84	0·841

Auch über die zu Leitfähigkeitsbestimmungen verdünnter Lösungen benutzten Lösungsmittel sei hier einiges mitgeteilt. Dieselben müssen einen hohen Grad der Reinheit besitzen, d. h. es sollen darin auch nicht Spuren gelöster Elektrolyte vorkommen. Dieses leuchtet sofort ein, wenn wir überlegen, dass, wenn es Bestimmungen an äusserst verdünnten Lösungen ($^1/_{100}$-, $^1/_{1000}$-, $^1/_{10000}$-norm.) gilt, die von vorn herein vorhandenen Verunreinigungen eine grosse Rolle spielen, da sie dann vielleicht in demselben Masse zur Leitfähigkeit der Lösung beitragen, wie die Substanz, deren Leitfähigkeit wir für sich allein messen wollen. Dass somit bei derartigen Untersuchungen auf peinlichste Sorgfalt grosser Wert zu legen ist, ergiebt sich hieraus von selbst.

Sämtliche Flaschen, Kolben u. s. w., mit welchen die betreffende Lösung oder das Lösungsmittel in Berührung kommt, sind vorher auszudämpfen (vgl. S. 10).

Handelt es sich um die Herstellung wässeriger Lösungen, welche für den Biologen wohl die grösste Bedeutung haben, so destilliere man das Wasser in einem verzinnten Kessel unter Zusatz von etwa 5 g glasiger Phosphorsäure pro 40 Liter Wasser[1]) und benutze nur den mittleren Teil des Destillats. Überspritzen des Wassers in die Vorlage während der Destillation ist natürlicherweise auf das sorgfältigste zu vermeiden.

Zur Entfernung der im Destillat vorhandenen Kohlensäure, welche dem Wasser eine nicht unbeträchtliche Leitfähigkeit erteilt, und zur Aufbewahrung unter Schutz gegen die Kohlensäure der Atmosphäre leistet folgende Vorrichtung vortreffliche Dienste (Fig. 40).

Die Flasche *A* (welche vorher ausgedämpft ist und ausschliesslich zum Aufbewahren dieses Wassers benutzt wird) ist mittels eines Kautschukpfropfens *SS* verschlossen, welcher vierfach durchbohrt ist. In die Bohrungen werden die Glasrohre *hg*, *ml*, *fe* und *ad* gesteckt, deren Form sich aus der Figur ergiebt.

Nachdem das destillierte Wasser in *A* gegossen ist, wird *ef* mit einem $1^1/_2$ m langen, 1 cm weiten Glasrohr verbunden, das mit gekörntem Natronkalk und einer Watteschicht zur Zurückhaltung des Natronkalkstaubes angefüllt ist; *g* wird an eine Wasserluftpumpe

[1]) Zur Bindung etwa vorhandener Spuren von Ammoniak.

angeschlossen. Es tritt dann durch *ef* ein Strom kohlensäurefreier Luft in das Wasser, welche die darin gelöste Kohlensäure mit sich führt. Nach etwa 6 Stunden unterbricht man den Luftstrom und schliesst die Glashähne *k* der Rohre *ef* und *gh*. Mittels des Hebers *dcba* lässt sich das Wasser zum Gebrauch der Flasche entnehmen; die Luft, welche in *A* tritt, streicht bei *l* über Natronkalk, welche auf einem Wattebausch in *l* liegt. Die Krümmung des Rohres hat den Zweck, dem Einfallen von Stäubchen Natronkalk in das Wasser vorzubeugen.

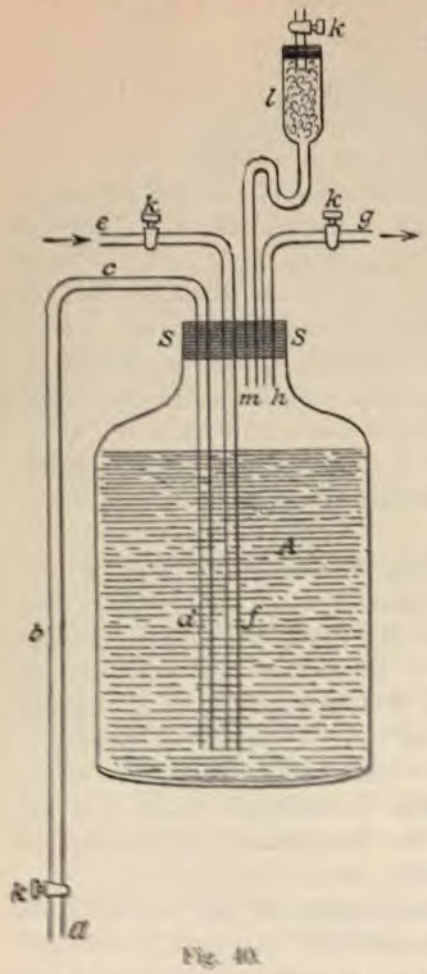


Fig. 40.

Auch das in dieser Weise mit grosser Sorgfalt bereitete Wasser leitet den elektrischen Strom noch ein wenig infolge der darin noch immer vorhandenen Spuren von Verunreinigungen.

Lösen wir nun in diesem Wasser einen Elektrolyten und bestimmen die Leitfähigkeit der entstandenen Lösung, so ist die beobachtete Leitfähigkeit der Lösung gleich der Summe der Leitfähigkeit des gelösten Elektrolyten und derjenigen der Verunreinigungen des Wassers. Zwecks Feststellung des erstgenannten Wertes ist also die Leitfähigkeit des Wassers (d. h. der darin vorhandenen Verunreinigungen) in Abzug zu bringen.

Finden wir z. B. bei 25° für eine $^1/_{64}$-norm. *NaCl*-Lösung:

$$x_1 = 0{\cdot}00185$$

und für die Leitfähigkeit des benutzten Wassers (x_2) bei derselben Temperatur:

$$x_2 = 0{\cdot}00002,$$

so ist die Leitfähigkeit der Lösung:

$$x = x_1 - x_2 = 0{\cdot}00185 - 0{\cdot}00002 = 0{\cdot}00183,$$

also die äquivalente Leitfähigkeit (vgl. S. 147) der $^1/_{64}$-norm. Chlornatriumlösung:

$$\lambda = \frac{x}{\gamma} = \frac{0{\cdot}00183}{\frac{1}{64000}} = 117{\cdot}4.$$

Zwölfter Vortrag.

Die elektrolytische Dissociation. (Fortsetzung.)

Es wurde bereits mehrmals auf die tiefgehende Analogie hingewiesen, welche zwischen dem Verhalten verdünnter Gase und demjenigen verdünnter gelöster Stoffe besteht. Nicht nur bei den Nichtelektrolyten, wie Rohrzucker und Harnstoff, konnte diese nachgewiesen werden, sondern gleichfalls bei den Elektrolyten, falls man deren elektrolytische Dissociation in Rechnung zieht.

Diese Analogie lässt sich im letztgenannten Fall indes noch weiter verfolgen. Wir haben früher gesehen (vgl. S. 53), dass, wenn ein Gas wie der Jodwasserstoff dissociiert, im Gleichgewichtszustand ein bestimmtes Verhältnis besteht zwischen der Konzentration (dem Drucke) des nichtdissociierten Teiles und derjenigen (demjenigen) der Dissociationsprodukte.

Ich erlaube mir, Sie daran zu erinnern, dass in dem genannten Falle der Gleichgewichtszustand durch die Gleichung:

$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$

zum Ausdruck gebracht werden kann, und dass dann folgende Beziehung besteht:

$$K = \frac{p^2_{HJ}}{p_{H_2} \times p_{J_2}},$$

worin K die Gleichgewichtskonstante ist, p_{HJ} der Druck des unzersetzten Jodwasserstoffs, p_{H_2} und p_{J_2} die Partialdrucke des Wasserstoffs, resp. des Joddampfes.

Diese Beziehung hatten wir hergeleitet durch Anwendung des Guldberg-Waageschen Gesetzes auf den Dissociationsprozess.

Wir wollen jetzt untersuchen, inwiefern auch der Dissociationsvorgang bei den Elektrolyten von diesem Gesetze beherrscht wird.

Lösen wir einen binären Elektrolyten, z. B. Essigsäure, in Wasser auf, so zerfällt derselbe für einen Teil in seine Ionen CH_3COO und H. Nun wissen wir, dass diese Ionen sich wie selbständige Molekeln verhalten. Wenden wir das Gesetz von Guldberg und Waage in derselben Weise an, wie wir es bei den verdünnten Gasen gethan haben, so muss in dem Gleichgewichtszustand folgende Gleichung gelten:

$$k_1 C_{CH_3COOH} \rightleftarrows k_2 C_{CH_3COO} \times C_H$$

Unter V steht die Anzahl Liter, in welcher ein Mol des Elektrolyten gelöst ist, unter α der Dissociationsgrad, welcher aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet worden ist, unter K die Konstante, welche sich nach Gleichung (7) berechnet.

Nachdrücklich möchte ich betonen, dass das Verdünnungsgesetz von Ostwald nach den bisherigen Untersuchungen bloss für schwach dissociierte Elektrolyte, wie die organischen Säuren und die schwachen anorganischen und organischen Basen, Gültigkeit besitzt. Säuren, Basen und Neutralsalze, welche stark dissociiert sind, wie z. B. HCl, $NaOH$, $NaCl$ u. s. w. fügen sich dem Gesetze nicht. Die Ursache dieser Abweichung ist bisher noch nicht aufgedeckt worden.

Auf eine zweite höchst wichtige Analogie zwischen der elektrolytischen Dissociation und derjenigen bei verdünnten Gasen möchte ich jetzt ihre Aufmerksamkeit lenken.

Wenn sich in einem Raum z. B. Jodwasserstoff befindet, und es ist Dissociation eingetreten, so wissen wir (vgl. S. 54 u. 55), dass der Zusatz eines neutralen Gases keinen Einfluss auf das Dissociationsgleichgewicht ausüben wird, dass aber durch Zusatz eines der Dissociationsprodukte, es sei J_2 oder H_2, die Dissociation zurückgehen wird.

Denken wir uns nun eine gesättigte wässerige Lösung eines Elektrolyten, z. B. von $KClO_3$, welcher teilweise in seine Ionen K und ClO_3 zerfallen ist, so können wir die Frage stellen: was wird hier geschehen, falls man eines der Dissociationsprodukte, das sind also Kalium-, resp. ClO_3-Ionen, zusetzt?

Ist die Temperatur konstant, so ist die Konzentration des gelösten $KClO_3$ gleichfalls konstant, während in der Lösung folgendes Gleichgewicht herrscht: $KClO_3 \rightleftarrows K' + ClO_3'$.

Wenden wir das Guldberg-Waagesche Gesetz an, so ergiebt sich:

$$k_1 C_{KClO_3} = k_2 C_K \times C_{ClO_3}.$$

Es ist hier k_1 die Geschwindigkeit, mit welcher das undissociierte Salz in seine Ionen zerfällt, k_2 diejenige, mit welcher die Ionen das undissociierte Salz zurückbilden.

Es ist nun:

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{C_K \times C_{ClO_3}}{C_{KClO_3}}.$$

Da nun in der gesättigten $KClO_3$-Lösung C_{KClO_3} konstant ist, so können wir für den Wert $K \times C_{ClO_3}$ eine neue Konstante K_1 setzen, also:

$$K_1 = C_K \times C_{ClO_3}.$$

In Worten: das Produkt der Ionenkonzentrationen in der Lösung (Löslichkeitsprodukt) ist konstant.

Vergrössern wir nun durch Zusatz von Kaliumionen, resp. ClO_3-Ionen den Wert von C_K (resp. von C_{ClO_3}), so wird, da der Wert von K_1 stets konstant bleibt, C_{ClO_3} (resp. C_K) dementsprechend abnehmen müssen. Dieses kann nur geschehen, indem sich ein Teil der Ionen wieder in undissociiertes $KClO_3$ zurückverwandelt und dieses sich fest abscheidet, da ja auch C_{KClO_3} nicht über seinen konstanten Wert hinaus steigen darf.

Gerade so wie also bei einem verdünnten dissociierten Gase die Dissociation zurückgeht, wenn wir bei konstant gehaltenem Volum eines der Dissociationsprodukte zusetzen, so geht die Dissociation eines Elektrolyten zurück, wenn wir (bei konstant gehaltenem Volum) seiner Lösung eines seiner Ionen zusetzen.

Da es nun nicht möglich ist, freie Ionen als solche in die Lösung zu bringen, so benutzen wir eine Lösung eines Elektrolyten, welcher mit dem $KClO_3$ ein Ion gemeinsam hat, z. B. KCl oder $NaClO_3$. In der wässerigen KCl-Lösung sind ja freie K'- und Cl'-Ionen vorhanden, in der $NaClO_3$-Lösung Na'- und ClO_3'-Ionen.

Setzen wir demnach der $KClO_3$-Lösung, es sei KCl-Lösung, es sei $NaClO_3$-Lösung, zu, so wird festes $KClO_3$ zur Abscheidung gelangen müssen, wie der Versuch auch ergiebt. In der Praxis benutzt man einen derartigen Vorgang häufig: so lässt sich z. B. aus einer gesättigten Chlornatriumlösung das feste Chlornatrium ausscheiden, indem man der Lösung freie Cl-Ionen, z. B. in der Form von HCl-Lösung zusetzt.

Diese Theorie der Löslichkeitserniedrigung, welche die in dieses Gebiet fallenden Erscheinungen auch quantitativ erklärt, verdanken wir Nernst[1]).

Während wir im Vorangehenden die wichtige Rolle geschildert haben, welche der Ionentheorie zukommt, wo es sich um die Erklärung der Abweichungen von den einfachen Gesetzen des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen handelte, so wollen wir jetzt ihren Einfluss auf die Entwickelung unserer chemischen Anschauungen weiter verfolgen.

Da die Elektrolyte in ihren verdünnten Lösungen zum grössten Teil in ihre Ionen zerfallen sind, und diese sich wie selbständige Molekeln verhalten, so werden die Eigenschaften dieser Lösungen nicht von den Eigenschaften der gelösten Stoffe als solche, sondern von denen der vorhandenen Ionen bestimmt werden. Wir können dieses Ergebniss auch folgenderweise ausdrücken: die Eigenschaften einer Lösung eines weitgehend dissociierten Stoffes sind additiv; dieselben sind gleich der Summe der Eigenschaften der Ionen, welche in dieser Lösung vorhanden

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 372 (1889).

sind. Eine Lösung, in welcher sich der in seine Ionen Ag und NO_3' zerfallene Elektrolyt Silbernitrat befindet, wird somit die Eigenschaften zeigen, welche das Ag-Ion und das NO_3-Ion charakterisieren. Wir haben aber auch zu erwarten, dass, falls in einer Lösung Silberionen vorhanden sind, diese Lösung die dem Ag-Ion charakteristischen Eigenschaften besitzen wird, unabhängig davon, ob dieses Ion von gelöstem Silbersulfat oder -nitrat herstammt.

Eine solche Lösung wird z. B. mit einer wässerigen HCl-Lösung einen Niederschlag von Silberchlorid erzeugen, weil das Silberion mit dem Chlorion, welches sich in der wässerigen Chlorwasserstofflösung befindet, unlösliches Chlorsilber bildet. Wenn wir sehen, dass in einer Lösung von Kaliumchlorat durch eine Lösung, in welcher sich Silberionen befinden, kein Niederschlag von Chlorsilber erzeugt wird, so dürfen wir hieraus schliessen, dass in der Lösung des Kaliumchlorats keine Chlorionen zugegen sind, denn das Silberion giebt stets, wo es mit Chlorionen zusammentrifft, Chlorsilber.

Eine nähere Untersuchung ergiebt nun thatsächlich, dass das Kaliumchlorat bei seiner Dissociation nicht Chlorionen, sondern ClO_3-Ionen bildet, und diese können natürlicherweise mit den Silberionen nicht Chlorsilber bilden.

Arbeitet man, wie es wohl meistens der Fall sein dürfte, nicht mit äusserst verdünnten Lösungen, so sind darin sowohl ungespaltene Molekeln wie Ionen zugegen. Findet nun zwischen zwei oder mehr gelösten Stoffen eine Reaktion statt, so liegt es auf der Hand, zu fragen: sind es die Molekeln oder die Ionen, zwischen denen sich die Reaktion abspielt? Diese Frage ist nach unseren bisherigen Erfahrungen dahin zu beantworten, dass die meisten, wenn nicht alle chemischen Reaktionen Ionenreaktionen sind.

Löst man trockene Chlorwasserstoffsäure in trockenem Chloroform, so erhält man eine Lösung, welche den elektrischen Strom nicht leitet, in welcher somit keine Ionen vorhanden sind. Bringt man diese Lösungen mit einem Karbonat in Berührung, so wird letzteres nicht zersetzt. Eine Spur Wasser genügt indes, um die Dissociation des HCl hervorzurufen, und sobald diese eingetreten ist, findet auch die chemische Reaktion statt. Die Molekeln als solche reagieren also nicht miteinander.

Hinsichtlich einer wichtigen Anwendung, welche wir später, bei der Behandlung der Lehre der Desinfektion kennen lernen werden, möchte ich auch auf den Unterschied zwischen sogen. Doppelsalzen und komplexen Salzen hinweisen. Werden z. B. Kupfersulfat ($CuSO_4$) und Kaliumsulfat (K_2SO_4) in Wasser gelöst, und mischt man die entstandenen Lösungen miteinander, so wird bei Abkühlung aus dieser Lösung

ein Salz krystallisieren, welches den Namen Kaliumkupfersulfat trägt und durch die Formel $CuSO_4.K_2SO_4.6H_2O$ dargestellt werden kann.

Lösen wir dieses Salz aufs neue in Wasser, so lässt sich in der Lösung die Gegenwart von Kupferionen (mittels H_2S), Kaliumionen (mittels H_2PtCl_6) und Sulfationen (mittels $BaCl_2$) nachweisen. Man nennt nun das Salz $CuSO_4.K_2SO_4.6H_2O$ ein Doppelsalz; ein solches Salz giebt in seiner Lösung die Reaktionen, welche die komponierenden Ionen zeigen. Die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung eines Doppelsalzes ist gleich der Summe der Gefrierpunktserniedrigungen seiner Komponenten ($CuSO_4$ und K_2SO_4).

Betrachten wir dagegen die Lösung eines Salzes, wie Silbercyankalium, welche entsteht, wenn wir Cyansilber in Cyankalium auflösen, so erzeugt z. B. der Zusatz einer Lösung eines Chlorids darin keinen Niederschlag von Chlorsilber. Es sind somit in jener Lösung keine Silberionen vorhanden. Der Versuch hat nun gezeigt, dass dieses Salz in Lösung in die Ionen K und $Ag(CN)_2$ zerfällt. Ein solches Salz nennt man ein komplexes Salz: die Eigenschaften der Komponenten sind darin nicht unverändert geblieben; die Ionen, welche in den Lösungen der Komponenten zugegen waren (K, CN, Ag), findet man in der Lösung des komplexen Salzes nicht unverändert wieder, und hiermit hängt die Thatsache zusammen, dass die Gefrierpunktserniedrigung einer derartigen Lösung nicht gleich der Summe derjenigen ist, welche die Komponenten ergeben würden.

Durch diese und ähnliche Betrachtungen gestaltet sich das Schema der analytischen Chemie, welche ja die zwischen Ionen sich abspielenden Vorgänge in Betracht zieht, nicht nur viel einfacher, sondern es ergiebt sich in dieser Weise für zahllose Thatsachen, welche bereits seit langem bekannt sind, eine ungezwungene Erklärung [1]).

Gelegentlich der Behandlung der Verseifung des Äthylacetats durch Natron (vgl. S. 12) wurde darauf hingewiesen, dass die Geschwindigkeit, mit welcher diese Reaktion bei bestimmter Temperatur vor sich geht, dieselbe ist, wenn man verschiedene Basen, wie $NaOH$, KOH, $Ba(OH)_2$ zur Verseifung benutzt.

Betrachten wir den Mechanismus dieses Vorgangs im Lichte der Theorie der elektrolytischen Dissociation, so lässt sich diese Thatsache unschwer erklären.

Das Äthylacetat leitet auch in wässeriger Lösung den elektrischen Strom nicht, ist also ein Nichtelektrolyt; es sind somit in der Lösung

[1]) Siehe Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Leipzig 1901. (3. Aufl.); Abegg u. Herz, Chemisches Praktikum, Göttingen 1900.

nicht Ionen, sondern Molekeln dieses Stoffes vorhanden. Dagegen wird das Natron, wenn man eine verdünnte wässerige Lösung davon bereitet, in seine Ionen $Na^{\cdot}$ und OH' zerlegt.

Der Verseifungsvorgang lässt sich demnach durch die folgende Gleichung darstellen:

$$CH_3COOC_2H_5 + Na^{\cdot} + OH' = CH_3COO' + Na^{\cdot} + C_2H_5OH,$$

da, wie wir bereits früher mitgeteilt haben, das Natriumacetat in wässeriger Lösung gleichfalls in seine Ionen zerfällt.

Da nun das Na-Ion zu beiden Seiten des Gleichheitszeichens vorkommt, so können wir es fortlassen. Unsere Reaktionsgleichung wird also: $$CH_3COOC_2H_5 + OH' = CH_3COO' + C_2H_5OH.$$

Das Metallion (Kation), welches ursprünglich an das Hydroxyl (OH)-Ion gebunden war, spielt demnach keine Rolle. Es sind die Hydroxylionen, welche verseifend wirken. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Verseifung stattfindet, wird nun offenbar, ceteris paribus, von der Konzentration dieser Ionen, d. h. von ihrer Anzahl pro Volumeinheit der Lösung abhängen. Die Konzentration der Hydroxylionen in der Lösung einer bestimmten Base (z. B. $NaOH$) hängt nun von dem Dissociationsgrade der gelösten Substanz ab, denn je nachdem dieser grösser ist, wird auch die Anzahl der OH-Ionen pro Volumeinheit der Lösung eine grössere sein. Dann ist es aber auch leicht verständlich, dass Basen, wie $NaOH$, KOH, $Ba(OH)_2$, welche in derselben Verdünnung alle gleich stark dissociiert sind, also pro Volumeinheit dieselbe Anzahl OH-Ionen enthalten, mit derselben Geschwindigkeit verseifen, wie der Versuch ergeben hat.

Umgekehrt wird nun aber eine Base, wie das NH_4OH, welche in derselben Verdünnung weniger dissociiert ist, als das $NaOH$, auch langsamer verseifend wirken.

Auch die Erscheinungen, welche man bei der Inversion des Rohrzuckers (vgl. S. 14) unter dem katalytischen Einflusse verdünnter Säuren beobachtet, lassen sich in dieser Weise erklären. Wir haben dort gesehen, dass die invertierende Wirkung den Wasserstoffionen der betreffenden Säure zuzuschreiben ist. Diejenigen Säuren, welche am meisten dissociiert sind, deren Lösungen also in bestimmter Konzentration die grösste Anzahl Wasserstoffionen pro Volumeinheit enthalten, werden am schnellsten invertieren; ja, wir wissen bereits (vgl. S. 19), dass in sehr verdünnten Lösungen die Inversionsgeschwindigkeit der Anzahl freier Wasserstoffionen direkt proportional ist. Dieselbe Thatsache findet man bei der Katalyse des Methylacetats durch verdünnte Säuren (vgl. S. 22) zurück.

Stellt man von verschiedenen Säuren Lösungen dar, welche dieselbe Anzahl Mole pro Liter enthalten, so wird die Anzahl Wasserstoffionen in einem bestimmten Volum dieser Lösungen grösser sein bei denjenigen Säuren, welche mehr dissociiert sind, als bei denjenigen, deren Dissociation eine geringere ist; die erstgenannten Säuren nennt man stärker als die letztgenannten; dieselben werden, wie sich aus dem Obigen ergiebt, ihre grössere Stärke (Affinität) dadurch zeigen, dass sie schneller invertieren, katalysieren. Die Inversionsmethode wird dadurch zu einer Methode, welche es gestattet, die Stärke verschiedener Säuren untereinander zu vergleichen.

Die Tabelle auf S. 18, welche die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers bei Verwendung verschiedener Säuren (in derselben Konzentration $^1/_2$-norm.) bei 25° angiebt, und in welcher die Inversionsgeschwindigkeit der Salzsäure gleich eins gesetzt ist, zeigt, dass die Salzsäure dieselbe Stärke besitzt, wie die Salpetersäure, aber dass die Essigsäure bei dieser Konzentration etwa 250 mal schwächer ist.

Ich möchte hier indes besonders hervorheben, dass bei zunehmender Verdünnung die Stärke verschiedener Säuren stets mehr und mehr gleich wird; bei sehr hoher (unendlicher) Verdünnung sind alle Säuren von derselben Stärke, denn falls ursprünglich z. B. ein Mol Salzsäure und ein Mol Essigsäure jedes für sich in einem Liter vorhanden war, so wird, wenn die Verdünnung sehr hoch und damit die Dissociation eine totale geworden ist, im gleichen Volum der verdünnten Lösungen dieselbe Anzahl Wasserstoffionen zugegen sein, d. h. die Säuren sind gleich stark geworden.

Dasselbe gilt natürlicherweise für die Basen.

Da die früher hergeleitete Gleichung:

$$K = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

angiebt, in welcher Weise der Dissociationsgrad, d. i. also auch die Zahl freier Ionen, mit der Verdünnung zusammenhängt, und von dieser Anzahl in einem bestimmten Volum die Affinität der gelösten Substanz abhängig ist, so hat man der Konstanten K den Namen Affinitätskonstante beigelegt.

Wenn wir also sagen, dass die Affinitätskonstante einer gewissen Säure grösser ist, als diejenige einer anderen Säure, so ist erstere stärker als letztere, verhält sich in ihren Reaktionen in stärkerem Masse wie eine Säure, als die andere, deren Affinitätskonstante einen geringeren Wert hat.

So ist z. B. die Affinitätskonstante (K) bei 25° für:

Essigsäure	0·0000180
Monochloressigsäure	0·00155
Dichloressigsäure	0·0514
Trichloressigsäure	1·21

Wir ersehen hieraus, dass, je nachdem man in der Essigsäure eine grössere Anzahl Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt, Säuren entstehen, welche stärker sind als die Essigsäure selbst.

Gleichfalls ergiebt sich nun aber auch sofort aus obiger Tabelle, dass die Trichloressigsäure den Rohrzucker schneller invertieren wird, als die Essigsäure, und im allgemeinen als Säure reaktionsfähiger ist, als ihre Muttersubstanz. Die Affinitätskonstanten geben uns also eine chemische Charakteristik der Substanz, auf welche sie sich beziehen.

Zum Schlusse wollen wir einen flüchtigen Blick werfen auf

die elektrolytische Dissociation des Wassers und die Hydrolyse.

Bis dahin haben wir bei unseren Betrachtungen stillschweigend vorausgesetzt, dass reines Wasser ein Nichtelektrolyt ist, ein Stoff, welcher den elektrischen Strom gar nicht leitet.

Wenn wir früher (vgl. S. 154) ein einziges Mal von der eigenen Leitfähigkeit des Wassers gesprochen haben, so wurde damit die Leitfähigkeit gemeint, welche man als Folge der auch in sehr reinem Wasser vorhandenen Verunreinigungen (Spuren gelöster Elektrolyte) beobachtet.

Nun haben aber die mit sehr grosser Sorgfalt durchgeführten Untersuchungen von Kohlrausch und Heydweiller[1]) gezeigt, dass auch das reinste Wasser, wenn auch nur spurenweise, elektrolytisch dissociiert ist.

Über die Leitfähigkeit des reinsten Wassers, welches bis dahin hergestellt werden konnte, sagen Kohlrausch und Heydweiller folgendes: „1 mm dieses Wassers hat bei 0° einen Widerstand wie ein 40 Millionen Kilometer langer Kupferdraht von gleichem Querschnitt, den man also tausendmal um die Erde legen könnte. Soviel wird man ferner (aus dem weiter unten Mitgeteilten) als wahrscheinlich ansehen dürfen, dass dieses Wasser das reinste ist, welches jemals existiert hat,

[1]) Vgl. Kohlrausch u. Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898. S. 111. Poggendorffs Ann., Ergänzungsband 8, 1 (1876). Wiedemanns Ann. **24**, 48 (1884); ibid. **44**, 577 (1891). Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2998 (1893). Wiedemanns Ann. [illegible] (1894). Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 370 (1894).

sei es künstlich bereitetes oder in der Natur vorhandenes gewesen; auch die höchsten in der Atmosphäre schwebenden Niederschläge kaum ausgenommen. Die blosse Berührung mit der Luft steigerte die Leitfähigkeit unseres Wassers in kurzer Zeit auf das Zehnfache. Die noch vorhandenen Verunreinigungen mag man auf einige Tausendstel Milligramm im Liter schätzen".

Berechnet man nach ihren Daten den Dissociationsgrad dieses Wassers, so ergiebt sich, dass bei 18° etwa 1 Mol (18 g) Wasser pro 12·5 Millionen Liter Wasser in seinen Ionen H' und OH' zerlegt ist.

Von grosser Wichtigkeit ist nun die Thatsache, dass Ostwald[1]), Arrhenius[2]), Bredig[3]) und Wijs[4]) auf ganz verschiedenem Wege zu demselben Ergebniss gelangt sind.

Die Dissociation erfolgt nach dem Schema:

$$H_2O \rightleftarrows H' + OH'.$$

Wir dürfen hieraus schliessen, dass sich das Wasser sowohl als Säure (es sind ja freie Wasserstoffionen in demselben vorhanden), wie auch als Base (Gegenwart von OH-Ionen) verhalten kann.

Die Erkenntnis, dass das Wasser, wenn auch nur für einen äusserst geringen Betrag, elektrolytisch dissociiert ist, ist von hoher Wichtigkeit für die Erklärung einer Gruppe von Erscheinungen, welche bereits seit langem unter dem Namen Hydrolyse bekannt ist.

In dem Methylacetat (vgl. S. 22) haben wir bereits einen Körper kennen gelernt, welcher durch Wasser in seine Bestandteile, Säure und Alkohol, zersetzt wird, doch viele Salze zeigen diese Eigenschaft gleichfalls. Prinzipiell könnte man den Satz aussprechen, dass alle Salze durch Wasser in Säure und Base zerlegt werden, doch ist die Hydrolyse meistens so geringfügig, dass wir sie mit unseren analytischen Hilfsmitteln nicht beobachten können. Dieses ist z. B. der Fall, wenn wir das Salz einer starken Base mit einer starken Säure (z. B. $NaCl$) in Wasser lösen.

Deutlich lässt sich aber die Hydrolyse nachweisen, falls es sich um die Wirkung des Wassers auf ein Salz wie KCN handelt, das durch die Einwirkung einer schwachen Säure auf eine starke Base entstanden ist. Untersuchen wir die Reaktion der Lösung, so finden wir, dass dieselbe stark alkalisch reagiert, obwohl darin äquivalente Mengen Alkali und Blausäure nebeneinander vorhanden sind. Wir können also annehmen,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 521 (1893).
[2]) Ibid. **11**, 827 (1893).
[3]) Ibid. **11**, 829 (1893).
[4]) Ibid. **11**, 429 (1893); **12**, 514 (1893).

dass infolge der Dissociation des Wassers folgende Reaktion stattgefunden hat: $KCN + HOH \rightleftarrows KOH + HCN$.

Dass die Lösung dennoch alkalisch reagiert, lässt sich derart erklären, dass, obwohl das Alkali und die Säure, beide in der Lösung, in dissociiertem Zustande vorkommen, die Anzahl der OH-Ionen eine sehr grosse ist, weil das KOH bereits bei geringer Verdünnung gänzlich in seine Ionen zerfällt, während die Blausäure, eine schwache Säure, infolge ihrer geringen Dissociation nur wenig H-Ionen liefert. Es ist somit ein grosses Übermass an Hydroxylionen vorhanden, und diese verleihen der Lösung ihre stark alkalische Reaktion.

Eine vollständig analoge Erklärung lässt sich nun geben von der Thatsache, dass eine wässerige Lösung von Natriumkarbonat alkalische Reaktion zeigt. Der dort stattfindende Vorgang ist folgender:

$$Na_2CO_3 + HOH = NaHCO_3 + NaOH.$$

Das Natriumhydroxyd ist stark dissociiert, liefert also viele Hydroxylionen, welche der Lösung den alkalischen Charakter geben, während das saure Salz Natriumbikarbonat fast keine Wasserstoffionen liefert.

Auch die alkalische Reaktion von Seifenlösungen, welche dadurch entsteht, dass die Seifen (welche bekanntlich Alkalisalze von schwachen Fettsäuren, der Stearinsäure und Palmitinsäure, sind) durch das Wasser hydrolytisch gespalten werden, findet in dieser Weise eine ungezwungene Erklärung.

Bringen wir das Salz einer starken Säure mit einer schwachen Base, wie z. B. Ferrichlorid ($FeCl_3$) in Wasser, so wird die stattfindende Reaktion folgende sein:

$$FeCl_3 + 3\,HOH \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3\,HCl,$$

und die entstehende Lösung wird infolge des grossen Überschusses an Wasserstoffionen, welche von der stark dissociierten Salzsäure herstammen, saure Reaktion zeigen.

Auf die Beschreibung der Methoden, welche den Betrag der Hydrolyse zu bestimmen gestatten, kann ich hier nicht weiter eingehen und begnüge mich damit, darauf hinzuweisen, dass in manchen Fällen auch hier die Inversionsmethode oder die Verseifungsmethode vorzügliche Dienste leisten kann[1]).

[1]) Vgl. Will und Bredig, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2777 (1888). Walker, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 319 (1889). Shields, ibid. **12**, 167 (1893). Koelichen, ibid. **33**, 129 (1900); Osaka, ibid. **35**, 661 (1900).

Dreizehnter Vortrag.

Anwendungen.

Nachdem wir nun in den vorangehenden Vorträgen eine Anzahl physikalisch-chemischer Prinzipien und Methoden kennen gelernt haben, wollen wir jetzt einige sehr wichtige Probleme, auf deren Behandlung diese Methoden angewandt worden sind, näher betrachten.

Eine direkte Anwendung der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeitsbestimmung verdünnter Lösungen finden wir:

A. Auf hygienischem Gebiete,

wo es sich z. B. um die Beurteilung gewisser Lebensmittel wie Milch [1]), Wein und Bier [2]) oder Zucker [3]) handelt, doch kommt in diesen Fällen den genannten physikalisch-chemischen Verfahren nur dann eine gewisse Bedeutung zu, wenn sie neben der rein chemischen Analyse ausgeführt werden.

Handelt es sich um die vergleichende Untersuchung verschiedener Quell- oder Abfallwässer auf ihren Salzgehalt, so ist auch hier die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ein bequemes Mittel. Ceteris paribus ist die Leitfähigkeit (in Wässern, die einen nicht zu hohen Salzgehalt haben) dem Salzgehalte proportional [4]).

---

[1]) Dohrmann, Vierteljahresschrift der Forschungen der Chemie der Nahrungs- und Genussmittel 1891, **1**, 13. Thörner, Chemiker-Zeitung 1891, 1673. E. Jordis, Dissertation, Erlangen 1894. E. Beckmann, Forschungsberichte über Lebensmittel 1895, 367. J. Winter, Compt. rend. **121**, 696 (1895); ibid. **123**, 1298 (1896). Bordas u. Génin, ibid. **123**, 425 (1896). van der Laan, Dissertation. Utrecht 1896.

[2]) E. Beckmann, l. c.

[3]) Reichert, Zeitschr. f. anal. Chem. **28**, 14 (1889). Fock, ibid. **29**, 36 (1890). Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. **9**, 509 (1892).

[4]) Vgl. Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, und die Anwendungen auf hygienischem Gebiete bei v. d. Plaats, Verslag omtrent de Verrichtingen van de Gezondheidscommissie der Gemeente Utrecht 1900, 49. P. Th. Müller, Compt. rend. **132**, 1046 (1901).

Von hervorragendem Interesse, auch für die Praxis, sind die Untersuchungen von Paul und Krönig[1]) über:

Die Lehre der Desinfektion im Lichte der Theorie der elektrolytischen Dissociation.

Sie studierten die desinfizierende Wirkung verschiedener Salze, Basen und Säuren, Halogene, Oxydationsmittel und einiger organischer Verbindungen in wässeriger, alkoholischer und ätherischer Lösung bei verschiedenen Verdünnungen. Bei allen Untersuchungen wurde die Temperatur konstant gehalten, da nur in diesem Falle vergleichbare Resultate zu erzielen sind; wir haben ja bereits früher gesehen, dass aus den Beobachtungen von Koch, Henle, Pane und Heider hervorgegangen war (vergl. S. 47), dass die desinfizierende Wirkung einer bestimmten Lösung zunimmt, wenn die Temperatur erhöht wird. Als Versuchsobjekte benutzten Paul und Krönig meistens Milzbrandsporen (Bacillus anthracis) oder Staphylococcus pyogenes aureus. Das betreffende Desinfektionsmittel wirkte stets auf eine soviel wie möglich gleiche Anzahl von Sporen ein, so dass die Zahl der am Ende der Einwirkung noch lebenden Bakterien eine direkte Beurteilung der Desinfektionskraft zuliess. Böhmische Granaten, welche durch Abkochen mit verdünnter Salzsäure gereinigt waren, wurden, nachdem sie mit absolutem Alkohol abgespült worden waren, durch Erhitzung auf 200° sterilisiert. Sodann wurden dieselben mit einer Emulsion der betreffenden Sporen geschüttelt. Die Herstellung dieser Emulsion fand derart statt, dass der Agar, auf welchem sich die Kulturen befanden, mit Wasser zusammengerieben wurde. Nachdem sich nun eine gewisse Menge dieser Emulsion auf den Granaten abgesetzt hatte, wurden dieselben während 12 Stunden bei 7° getrocknet und im Eisschrank aufbewahrt. Vorversuche ergaben nun, dass an den in dieser Weise zubereiteten Granaten eine selbe Anzahl von Sporen hängen blieb[2]). Sodann wurde zum Versuch geschritten: Je 30 Granaten wurden in kleine Platinsiebe gebracht und in die betreffenden Lösungen gehängt.

[1]) Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankheiten **25**, 1 (1897) und Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 414 (1896). Vgl. auch Paul, Zeitschr. f. angewandte Chem. **14**, 333. Derselbe: Entwurf zur einheitlichen Bestimmung chemischer Desinfektionsmittel, Berlin 1901. Paul und Sarwey: Experimentaluntersuchungen über Händedesinfektion, Münchener mediz. Wochenschrift No. 49, 51 (1899); No. 27—31 (1900); No. 12 (1901) und Centralblatt für Gynäkologie No. 42 und 49 (1900). Citate nach Separatabdrücken.

[2]) Wer mit der bakteriologischen Praxis vertraut ist, weiss, wie der Ausdruck „eine selbe Zahl" aufzufassen ist.

Dieselben standen in Glasschalen (mit aufgeschliffenem Deckel) im Thermostaten bei 18°.

Nachdem die Lösung während einer bestimmten Zeit eingewirkt hatte, wurde (nach Gepperts Vorgang) die Wirkung des Desinfektionsmittels aufgehoben, indem man die Granaten mit Wasser abspülte und die ihnen noch anhängende Lösung mit solchen Reagenzien behandelte, dass die desinfizierenden Stoffe in neutrale, nicht desinfizierend wirkende Agenzien umgesetzt wurden. So wurden z. B. die Salze der Schwermetalle mittels einer vierprozentigen Schwefelammoniumlösung gefällt; Säuren und Basen wurden neutralisiert u. s. w.

Darauf wurde nochmals gewaschen, und nun brachte man je 5 Granaten in Reagensrohre, in welche 3 ccm Wasser gegeben wurde. Während drei Minuten wurde nun geschüttelt, wodurch die Sporen von den Granaten fielen und sich in dem Wasser verteilten.

Der in dieser Weise entstandenen Sporenemulsion, welche auf 37·5° erwärmt wurde, setzte man unter Rühren 10 ccm flüssiger Agar-Agarlösung von 42° zu. Die so zubereitete Mischung wurde in Petrischalen ausgegossen.

Die Platten wurden während 3 Tagen bei 37° im Brutschrank gehalten. Nach 24 Stunden wurde die erste, nach 3×24 Stunden die letzte Zählung der Kolonien ausgeführt.

Es stellte sich nun heraus, dass ceteris paribus, die Zahl der Kolonien, welche sich auf einer Platte entwickeln, abhängig ist von der Dauer der Einwirkung des Desinfektionsmittels, sowie von der Konzentration der betreffenden Lösung. Die Zahl der Kolonien, welche sich bei einer bestimmten Konzentration der Lösung, und nachdem dieselbe während einer bestimmten Zeit eingewirkt hat, entwickelt, bildet also ein Mass für die desinfizierende Wirkung der untersuchten Lösung.

Man beachte hierbei, dass wir unter Konzentration wie immer die Anzahl Mole gelöster Substanz pro Liter und nicht den Prozentgehalt der Lösungen verstehen.

Es kann natürlicherweise mein Zweck nicht sein, an dieser Stelle die interessanten Ergebnisse dieser Untersuchungen in Einzelheiten zu beschreiben; auf einige der wichtigsten Punkte möchte ich indes doch näher eingehen.

Überlegen wir, dass ein Elektrolyt, welcher sich in Lösung befindet, nur teilweise in seine Ionen zerfallen ist, wenn diese Lösung nicht eine äusserst verdünnte ist, so werden wir die Wirkung dieser Lösung der kombinierten Wirkung der darin vorhandenen Ionen und ungespaltenen Molekeln zuschreiben müssen. Paul und Krönig haben

nun in erster Linie untersucht, welche Rolle den Ionen, resp. den unzerlegten Molekeln in den desinfizierenden Lösungen zukommt. Zu diesem Zwecke wurden einige Quecksilberverbindungen, welche in wässeriger Lösung in verschiedenem Grade dissociiert sind, auf ihre desinfizierende Wirkung geprüft.

Folgende kleine Tabelle enthält die Namen einiger dieser Verbindungen nach ihrem Dissociationsgrade geordnet.

1. Quecksilberchlorid $HgCl_2$,
2. Quecksilberbromid $HgBr_2$,
3. Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$.

Ist nun die desinfizierende Wirkung des Halogen-(*Cl*-, resp. *Br*- und *CN*-)Ions und der nichtdissociierten Molekel gegenüber derjenigen des *Hg*-Ions gering, so wird die Desinfektionswirkung der betreffenden Lösungen im wesentlichen von der Konzentration dieses *Hg*-Ions, d. h. von dem Dissociationsgrade dieser Salze abhängen. Dass dieses thatsächlich der Fall ist, zeigt die nachstehende Tabelle, welche die Versuchsergebnisse an Bacillus anthracis enthält:

Lösung	20 Minuten	85 Minuten
$HgCl_2$ .64 Liter	7 Kolonien	0 Kolonien
$HgBr_2$ .64 „	34 „	0 „
$Hg(CN)_2$ .16 „	∞ „	33 „

$HgCl_2$ .64 Liter bedeutet hier, dass sich in 64 Litern der Lösung 1 Mol (= 271 g $HgCl_2$) befindet.

Während sich also, nachdem die Chlorid-, resp. Bromidlösung während 85 Minuten eingewirkt hat, keine Kolonien mehr entwickeln können, findet man, dass sich, wenn eine Cyanidlösung von der vierfachen Konzentration während der nämlichen Zeitdauer eingewirkt hat, noch 33 Kolonien entwickeln.

Hiermit in Übereinstimmung wurde bei der Einwirkung auf Staphylococcus pyogenes aureus gefunden:

Lösung	3 Minuten
$HgCl_2$ .64 Liter	0 Kolonien
$Hg(CN)_2$ ·16 „	6700 „

Wir dürfen aus diesen Versuchen den Schluss ziehen, dass, je nachdem die untersuchten Quecksilberverbindungen stärker dissociiert sind, d. h. je nachdem mehr Quecksilberionen in der Volumeinheit der betreffenden Lösungen vorhanden sind, ihre desinfizierende Wirkung eine stärkere ist. Zu demselben Resultat gelangten Paul und Krönig bei den Silber-, Gold- und Kupfersalzen.

Wir haben früher bereits gesehen, dass der Dissociationsgrad eines gelösten Elektrolyten zurückgeht, falls wir der Lösung einen Elektrolyten

mit gleichnamigem Ion zusetzen (S. 159). Wenn die desinfizierende Wirkung der Quecksilbersalze nun im wesentlichen der Gegenwart von Quecksilberionen zuzuschreiben ist, so muss jeder Zusatz, welcher den Dissociationsgrad des gelösten Salzes erniedrigt, zu einer entsprechenden Erniedrigung der desinfizierenden Wirkung dieser Lösung führen.

Diesen Schluss haben Paul und Krönig in der Weise auf seine Richtigkeit geprüft, dass sie einer Sublimatlösung Chlorionen (als *NaCl*-Lösung) zusetzten und die desinfizierende Wirkung der entstandenen Lösung ermittelten. Die folgende Tabelle enthält die diesbezüglichen Messungen an Bacillus anthracis.

Lösung	16 Liter		64 Liter		256 Liter	
	12 Min.	20 Min.	12 Min.	20 Min.	20 Min.	30 Min.
$HgCl_2$	0 Kol.	0 Kol.	13 Kol.	3 Kol.	56 Kol.	10 Kol.
$HgCl_2 + 2\,NaCl$	3 „	0 „	17 „	5 „	61 „	13 „
$HgCl_2 + 4.6\,NaCl$ (Pharmakopöe)	43 „	5 „	34 „	8 „	64 „	14 „
$HgCl_2 + 10\,NaCl$	469 „	328 „	103 „	42 „	120 „	16 „

Diese Versuche sind auch für die Praxis von Wichtigkeit. Erstens ersehen wir aus der Tabelle, dass ein Zusatz von Chlornatrium besonders zu den konzentrierten Lösungen von Sublimat deren Desinfektionskraft herabsetzt. In den verdünnten Lösungen (256 Liter) ist die desinfizierende Wirkung unabhängig von dem Chlornatriumzusatz.

Sie alle, meine Herren, benutzen Sublimatpastillen, in welchen sich, zur Erhöhung der Löslichkeit, ein gewisses Quantum Kochsalz befindet. Die deutsche Pharmakopöe (1901) schreibt vor: „Aus der mit einem Teerfarbstoffe rot gefärbten Mischung aus gleichen Teilen fein gepulvertem Quecksilberchlorid und Natriumchlorid werden Cylinder von 1 oder 2 g Gewicht hergestellt, von welchen jeder doppelt so lang wie dick ist," was etwa der Zusammensetzung $HgCl_2 + 4{\cdot}6\,NaCl$ entspricht.

Bei den Verdünnungen, wie dieselben in der Praxis benutzt werden (1 g $HgCl_2$ pro Liter, d. i. ungefähr 1 Mol $HgCl_2$ in 256 Litern), ist nun die Herabsetzung der desinfizierenden Wirkung durch den Kochsalzzusatz beinahe verschwunden, m. a. W., in dieser Verdünnung übt das Kochsalz nahezu keinen Einfluss mehr auf die Desinfektionskraft der Lösungen.

Richtiger ist es jedenfalls einen Kochsalzzusatz von 2 Mol $NaCl$ auf 1 $HgCl_2$ nicht zu überschreiten: im entgegengesetzten Falle entsteht ein komplexes Salz (Na_2HgCl_4), und wir wissen, dass in der Lösung eines derartigen Salzes das Quecksilberion nicht mehr als solches vorhanden ist, und dementsprechend die desinfizierende Wirkung der Lösung zum grössten Teil verschwinden wird.

Mit den Forderungen der Theorie übereinstimmend, üben die Halogenverbindungen anderer Metalle denselben Einfluss auf die Desinfektionswirkung der Sublimatlösungen, wie das Kochsalz.

Wir können somit sagen, dass die desinfizierende Wirkung wässeriger Sublimatlösungen durch Zusatz von Halogenverbindungen der Metalle eine Schwächung erleidet, welche dem Rückgang des Dissociationsgrades der Quecksilberverbindung zuzuschreiben ist.

Zwecks Feststellung des Einflusses, welchen das Säureion (resp. der undissociierte Teil eines Salzes) auf die Desinfektionskraft einer Lösung ausübt, wurde eine Anzahl von Salzen desselben Metalls untersucht, deren Dissociationsgrad ungefähr der nämliche ist. Mit Bacillus anthracis wurde nun gefunden:

Lösungen		60 Minuten
$AgNO_3$	20 Liter	27 Kolonien
$AgClO_3$	20 „	42 „
$AgClO_4$	20 „	219 „
Ag_2SO_4	40 „	1580 „
$AgOOCH_3C$ (Essigsaures Silber)	20 „	800 „
$AgOO_2SH_5C_6$ (Benzolsulfonsaures Silber)	20 „	1654 „
$AgOO_2S(HO)H_4C_6$ (Phenolsulfonsaures Silber)	20 „	1643 „

Die desinfizierende Wirkung dieser Lösungen ist offenbar eine verschieden starke; wäre nun diese Wirkung ausschliesslich durch die Konzentration des Metallions bedingt, so müssten diese Salze, da sich eine gleiche Zahl Silberionen in der Volumeinheit der Lösung befindet, gleich stark desinfizieren. Die betreffende Wirkung hängt also auch mit der Konzentration des Säureions, vielleicht aber auch mit derjenigen der undissociierten Molekeln zusammen.

Die Erforschung der desinfizierenden Wirkung von Säuren und Basen brachte gleichfalls manche interessante Thatsache ans Licht. Einige der allgemeinen Schlüsse, welche Paul und Krönig aus ihrem Gesamtmaterial ziehen konnten, waren folgende:

1. Die desinfizierende Wirkung der Säurelösungen geht ihrem Dissociationsgrade parallel, d. i. also der Zahl der Wasserstoffionen pro Volumeinheit der Lösung.

Die Anionen, sowie die undissociierten Molekeln der Flusssäure (HFl), Salpetersäure (HNO_3) und Trichloressigsäure ($CCl_3.COOH$) besitzen eine spezifische Giftwirkung für die Bakterien. Diese tritt im

Vergleich zu derjenigen der Wasserstoffionen bei fortschreitender Verdünnung in den Hintergrund.

2. Die desinfizierende Wirkung der Basen, wie Calcium-, Natrium-, Lithium- und Ammoniumhydroxyd geht ihrem Dissociationsgrade parallel, also auch der Anzahl freier Hydroxylionen pro Volumeinheit der Lösung. Manch andere interessante Folgerung muss ich hier unerwähnt lassen; auch kann ich leider auf die mathematische Behandlung der von Ikeda[1]) beantworteten Frage, welche Beziehung zwischen der Konzentration und der desinfizierenden Wirkung der Sublimatlösung besteht, nicht näher eingehen.

Wie es wohl bei jeder Untersuchung der Fall ist, so entstehen auch hier neue Probleme. So hat sich z. B. herausgestellt, dass, während Salze, wie Sublimat oder Silbernitrat, in absolutem Methyl-, resp. Äthylalkohol gelöst, ihrem geringeren Dissociationsgrade in diesen Medien entsprechend nur schwach desinfizierend wirken, die wässerigen Lösungen dieser Salze nach Zusatz eines nicht zu grossen Betrags der betreffenden Alkohole eine erhöhte Desinfektionskraft aufweisen.

Sehr merkwürdig und bis jetzt unerklärt ist die Zunahme der desinfizierenden Kraft, welche wässerige Karbolsäurelösungen zeigen, wenn man denselben Chlornatrium zusetzt. Diese Thatsache, zuerst von Scheurlen[2]) beobachtet, wurde später von Wiardi Beckman[3]), Paul und Krönig[4]), Scheurlen und Spiro[5]) sowie von Spiro und Bruns[6]) eingehend studiert. Die neueren Untersuchungen von Paul und Krönig haben überdies ergeben, dass der Zusatz organischer Salze die Desinfektionskraft der Phenollösungen weniger herabsetzt, als derjenige anorganischer Salze, während Lösungen, welche Natriumsalze enthalten, in stärkerem Masse desinfizieren als solche, in welchen Kalisalze vorhanden sind.

Auch hier eröffnet sich somit ein interessantes Arbeitsfeld für den Pharmakologen.

---

[1]) Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankheiten **25**, 1 (1897). Vgl. auch Bredig und Müller von Berneck, Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 317 (1899).

[2]) Die Bedeutung des Molekularzustandes der wassergelösten Desinfektionsmittel für ihren Wirkungswert. (Als Manuskript gedruckt.) Strassburg 1895. Buchdruckerei von M. Dumont-Schauberg.

[3]) Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde **20**, 577 (1896).

[4]) l. c. und Münchener medizinische Wochenschrift Nr. 12, 1897.

[5]) ibid. Nr. 4, 1897.

[6]) Archiv für experimentelle Pathologie u. Pharmakologie **41**, 355 (1899). Vgl. auch Römer, Münchener mediz. Wochenschrift 1898 No. 10, sowie de Freytag, Archiv für Hygiene **20**, 70 (1890).

Was nun die Anwendungen

B. Auf pharmakologischem Gebiete

betrifft, so ist hier hervorzuheben, dass es das Verdienst Dresers[1]) ist, die Errungenschaften der physikalischen Chemie zuerst auf dieses Gebiet angewandt zu haben, und zwar bei seinen Studien über die Pharmakologie des Quecksilbers.

Bekanntlich üben Quecksilberverbindungen im allgemeinen eine Giftwirkung auf den Organismus aus. Mag man Verbindungen benutzen, welche ausser dem Quecksilberion das Cl-Ion, NO_3-Ion oder irgend welches andere Ion enthalten, stets findet man die Giftwirkung wieder. Aus dieser Thatsache hat man nun geschlosssen, dass diese spezielle Wirkung der Quecksilbersalze demjenigen Teil derselben zukommt, welchen sie in Lösung gemeinsam besitzen, das ist also dem Quecksilberion.

Hieraus würde sich ergeben, dass von zwei Lösungen, welche denselben Betrag von Quecksilber gelöst enthalten, diejenige am giftigsten sein wird, welche am stärksten dissociiert ist, denn in dem Masse, wie der Dissociationsgrad des gelösten Salzes grösser ist, in dem Masse wird auch in einem bestimmten Volum der Lösung eine grössere Anzahl freier Quecksilberionen vorhanden sein. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung ist nun nach verschiedenen Richtungen durch Dresers Versuche sicher gestellt worden[2]), und wir dürfen denn jetzt auch behaupten, dass der 1890 von Behring aufgestellte Satz: „Überhaupt ist der antiseptische und desinfizierende Wert der Quecksilberverbindungen im wesentlichen nur von dem Gehalt an löslichem Quecksilber abhängig, die Verbindung mag sonst heissen, wie sie will“[3]), nicht mehr aufrecht erhalten werden kann.

Dreser brachte Hefezellen in Lösungen von Rhodanquecksilber, resp. Kaliumquecksilberthiosulfat, welche einen gleichen Betrag an gelöstem Quecksilber enthielten, und fand, dass, während die Lösung des Rhodansalzes, welche eine 0·1 % Sublimat entsprechende Menge Quecksilber enthielt, die Gärung des Zuckers unter dem Einflusse der Hefezellen verhinderte, dieses nicht der Fall war, wenn das Rhodansalz durch eine äquivalente (ja selbst grössere) Menge des Thiosulfats ersetzt wurde. „Das sonst so giftige Quecksilber war also merkwürdigerweise in der Form seines unterschwefligsauren Kaliumdoppelsalzes ungiftig

[1]) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie **32**, 456 (1893).
[2]) Vgl. die Untersuchungen von Paul und Krönig auf S. 168 ff.
[3]) Zeitschr. f. Hygiene **9**, 395 (1890).

für die Hefezellen[1])." Diese Erscheinung ist nun aber leicht verständlich, wenn ich Sie nochmals an dasjenige erinnere, was früher über die sogen. komplexen Salze gesagt wurde (vgl. S. 160).

Wird das Kaliumquecksilberthiosulfat, welches z. B. dargestellt werden kann, indem man gelbes Quecksilberoxyd (HgO) in Kaliumthiosulfatlösung ($K_2S_2O_3$) einträgt, in Wasser gelöst, so zerfällt es, wie spezielle Versuche gezeigt haben, in seine Ionen nach folgendem Schema:

$$Hg\begin{matrix}S-SO_3\\S-SO_3\end{matrix}\Big|\begin{matrix}K\\K\end{matrix}.$$

Es sind in der Lösung also keine Quecksilberionen vorhanden, sondern Kaliumionen und $Hg\begin{matrix}S-SO_3\\S-SO_3\end{matrix}$-Ionen, und die Giftwirkung, welche den Quecksilberionen im allgemeinen zukommt, spielt hier also keine Rolle. Es handelt sich hier um ein komplexes Salz, welches man betrachten kann als das Kalisalz einer quecksilberunterschwefligen Säure, welches in Wasser in die Ionen Kalium und den quecksilberhaltigen Säurerest zerfällt.

Beachtenswert ist ferner das verschiedenartige Verhalten einer gleichstarken Lösung dieses Salzes den Warmblütern, resp. Kaltblütern gegenüber. Während dieselbe auf Fische erst nach sehr langer Zeit eine Wirkung zeigt, ist die Wirkung auf Kaninchen eine gleich starke als diejenige einer (in Bezug auf das vorhandene Quecksilber) gleichkonzentrierten Sublimatlösung. Offenbar zersetzt sich das $Hg\begin{matrix}S-SO_3\\S-SO_3\end{matrix}$-Ion im Körper des Warmblüters schnell unter Bildung von Quecksilberionen, welche dann ihre Giftwirkung geltend machen können.

Es sei hier nebenbei bemerkt, dass die von Scheurlen und Spiro[2]) bei der Bestimmung der desinfizierenden Wirkung von Kaliumquecksilberthiosulfatlösungen beobachteten Erscheinungen sich vollkommen aus der Komplexität des betreffenden Salzes erklären lassen und denjenigen von Paul und Krönig (vgl. S. 171) ermittelten völlig analog sind.

Dass den hier mitgeteilten Forschungen eine allgemeinere Bedeutung zukommt, ist wohl selbstredend. So würde es sich z. B. gewiss der Mühe lohnen, die Untersuchungen von Bogoslowsky[3]), Rouget[4]), Gäthgens[5]) über die Giftwirkung des Silberthiosulfats, resp. Silber-

[1]) Dreser spricht in seiner Abhandlung stets von Doppelsalz, wo er, wie wir sehen werden, komplexes Salz meint; über die Erscheinungen, um welche es sich hier handelt, war er sich aber von Anfang an vollkommen im klaren.

[2]) Münchener medizinische Wochenschrift 1897, Nr. 4.

[3]) Virchows Archiv **46**, 409.

[4]) Archives de physiologie norm. et de pathologie **5**, 333.

[5]) Universitätsprogramm, Giessen 1890.

natriumthiosulfats, sowie diejenigen von Samojloff[1]) und Gerschun[2]) über das glycyrrhizinsaure Silber und glycyrrhizinsaure Natrium von dem jetzt erreichten Standpunkte wieder aufzunehmen.

In seinen „Vorlesungen über Pharmakologie" sagt Stokvis[3]): „wohl steht es fest — und alle Forscher sind darin derselben Meinung — dass die Injektion einer nicht zu geringen Menge dieser Salze bei Fröschen und Säugetieren den Tod herbeiführt. Aber Meinungsverschiedenheit tritt schon sogleich hervor, sobald es sich um die Bestimmung der letalen Dosis für dieselbe Tierart handelt, oder wo es bei ein und derselben Anwendungsart verschiedene Silberverbindungen gilt. So fand Samojloff als letale Dosis für Katzen 14·3 mg *Ag* pro Kilo Körpergewicht, als er Hyposulfis argenti, und nahezu die doppelte Menge, (27·1 mg *Ag*) als er Glycyrrhizinas argenti benutzte. Anatomische Veränderungen sind nach solchen akuten letalen Vergiftungen nicht nachweisbar, und die Frage kann also entstehen, ob nicht vielleicht der Säurekomponent das toxische Agens ist. Kontrollversuche haben indes ergeben, dass hiervon nicht die Rede sein kann, und dass das Silber selbst die Giftwirkung ausübt."

Liesse sich hier nicht eine Erklärung finden durch die Bestimmung des Dissociationsgrades der betreffenden Salze in den verwendeten Verdünnungen? Wenn thatsächlich, wie auch Stokvis anzunehmen scheint, das Silberion die Giftwirkung ausübt, so müsste sich herausstellen, dass das Hyposulfis argenti, ceteris paribus, stärker dissociiert ist, als das glycyrrhizinsaure Salz, eine Voraussetzung, welche mir nicht zu gewagt erscheint[4]).

Angaben, wie Samojloff dieselben macht, sind durch solche, in Molen ausgedrückt, zu ersetzen, da nur in diesem Falle vergleichbare Zahlenwerte zu erhalten sind.

Die sehr beachtenswerten Forschungen von W. His jr. und Paul[5]) über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösung besitzen nicht bloss für die physiologische Chemie, sondern auch für die Pharmakologie Bedeutung; falsche Auffassungen, welche bereits seit

---

[1]) Arbeiten des Pharmakologischen Instituts in Dorpat **9**.

[2]) Ibid. **10**, 154.

[3]) Leçons de Pharmacothérapie **2**, 364, Paris 1898.

[4]) Auch ist die Möglichkeit, dass ebenfalls der undissociierte Teil des Salzes eine gewisse Rolle spielen kann, ins Auge zu fassen, sowie gleichfalls der Einfluss, welchen die Diffusionsgeschwindigkeit der betreffenden Salze ausüben kann.

[5]) Zeitschrift für physiolog. Chemie **31**, und **64** (1900). Pharmazeutische Zeitung 1900. (Citat nach Separatabdruck.)

längerer Zeit über das Verhalten dieser Stoffe herrschten, sind durch diese Untersuchungen beseitigt worden und haben zur Aufstellung neuer Fragen geführt.

Es stellte sich schon bald heraus, dass die Löslichkeitsbestimmungen der Harnsäure in reinem Wasser, welche von früheren Autoren ausgeführt worden waren, falsch sind. Wie weit die einzelnen Angaben voneinander abweichen, kann folgende Zusammenstellung darthun.

Temperatur	Löslichkeit	Beobachter
In der Kälte	1 : 10000	Prout und Mitscherlich
11°	1 : 1720	Henry[1])
20	1 : 14800—1 : 15300	Bensch[2])
18·5	1 : 10075	Behrend und Roosen[3])
20	1 : 16700	Blarez und Denigès[4])
40	1 : 2400	Smale[5])
18	1 : 16300	Nicolaier[6]).

His und Paul bestimmten nun die Löslichkeit der Harnsäure in reinem Wasser bei 18°, indem sie dieselbe in dem in Fig. 13 beschriebenen Apparate während einiger Zeit schüttelten. Da die Lösungen sich bei erhöhter Temperatur rasch zersetzen, so lässt sich die gesättigte Lösung nicht durch Abdampfung von dem Lösungswasser befreien. Es wurde dann derart verfahren, dass eine genau abgewogene Menge Harnsäure mit einer genau bestimmten Menge Wasser geschüttelt wurde; nachdem die Sättigung eingetreten war (nach etwa 75 Minuten), wurde die ungelöst gebliebene Säure sorgfältig abfiltriert und über Schwefelsäure getrocknet. Mit verschiedenen Präparaten wurde in verschiedenen Versuchen gefunden, dass sich bei 18° ein Gewichtsteil Harnsäure in 39480 Teilen Wasser löst. Es ist somit in einem Liter der gesättigten Lösung $\frac{1}{39{\cdot}48} = 0{\cdot}0253$ g der Säure gelöst oder, da das Molekulargewicht derselben ($C_5H_4N_4O_3$) gleich 168·2 ist, pro 6640 Liter 1 Mol.

Auch hier ist wiederum ersichtlich, wie schwer es hält, genaue Löslichkeitsbestimmungen auszuführen; selbst von einem Stoffe wie

[1]) Berzelius, Lehrb. d. Chem., übersetzt von Wöhler, 3. Aufl. **9**, 409 (1840).
[2]) Liebigs Annalen der Chemie und Pharmazie **54**, 189 (1845).
[3]) Ibid. **251**, 250 (1889).
[4]) Compt. rend. **104**, 1847 (1887).
[5]) Centralbl. f. Physiologie 1895. Nr. 2.
[6]) Zeitschr. f. klinische Medizin **36**, 366 (1899).

die Harnsäure, welche in Händen von zahlreichen Forschern gewesen ist, war, wie die obigen Bestimmungen aufs deutlichste zeigen, die Löslichkeit nicht genau bekannt.

In der physiologischen Litteratur finden sich nun sehr auseinander gehende Angaben über den Einfluss, den ein Zusatz von Salzsäure auf die Löslichkeit der Harnsäure im Wasser ausübt. Während Rüdel[1]) und Smale[2]) ohne weiteres annehmen, dass ein derartiger Zusatz die Löslichkeit erhöht, teilt Zabelin[3]) mit, dass derselbe keinen Einfluss ausübt.

Auf Grund der Prinzipien, welche wir in unseren früheren Vorträgen entwickelt haben, ist es nun aber möglich, vorherzusehen, was geschehen wird, wenn wir einer gesättigten Harnsäurelösung Salzsäure zusetzen, m. a. W. welchen Einfluss letztere auf die Löslichkeit ersterer haben wird.

In der Harnsäurelösung befinden sich undissociierte Harnsäuremolekeln ($C_5H_4N_4O_3$) im Gleichgewicht mit den Ionen derselben, also mit den Ionen H und $C_5H_3N_4O_3$.

Nach dem Guldberg-Waageschen Gesetze gilt dann die Beziehung:

$$k_1 C_u = k_2 C_1 \times C_2.$$

Hierin ist C_u die Konzentration der ungespaltenen Harnsäureionen, C_1 diejenige der $C_5H_3N_4O_3$-Ionen, C_2 die Konzentration der Wasserstoffionen, während k_1 die Geschwindigkeit darstellt, mit welcher die undissociierte Säure sich in ihre Ionen zersetzt, und k_2 die Geschwindigkeit, mit welcher die Rückbildung aus den Ionen stattfindet.

Es ist also:

$$\frac{k_1}{k_2} C_u = C_1 \times C_2,$$

oder, wenn wir $\frac{k_1}{k_2} = K$ setzen:

$$KC_u = C_1 \times C_2. \qquad (1)$$

K ist hierin die Affinitäts(Dissociations)konstante der Harnsäure.

Setzen wir nun eine wässerige Salzsäurelösung zu der gesättigten Harnsäurelösung, so bringen wir freie Wasserstoffionen in dieselbe hinein, da ja die Salzsäure als starke Säure schon bei ziemlich beträchtlicher Konzentration nahezu ganz in ihre Ionen H' und Cl' zerfallen ist. Ist die Konzentration der Wasserstoffionen in der Harnsäurelösung durch den Zusatz der Salzsäure um γ gestiegen, so muss, nachdem nunmehr

---

[1]) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie **30**, 496 (1892).

[2]) Centralbl. f. Physiologie **9**, Nr. 12.

[3]) Liebigs Annalen der Chemie und Pharmazie, Supplement **II**, 313 (1863).

sich das Gleichgewicht wieder eingestellt hat, folgender Gleichung Genüge geleistet werden:

$$KC_u = C_1(C_2 + \gamma). \qquad (2)$$

In den Gleichungen (1) und (2) hat KC_u denselben Wert, da K eine Konstante und C_u, die Konzentration des undissociierten Teiles der gelösten Harnsäure in der gesättigten Lösung ebenfalls eine konstante Grösse ist.

Der Gleichung (2) kann also nur dann Genüge geleistet werden, wenn C_1 und C_2 sich den Werten gegenüber, welche sie in Gleichung (1) besassen, ändern, m. a. W. der Dissociationsgrad der Harnsäure wird infolge des Salzsäurezusatzes eine Änderung erleiden. Welche diese Änderung ist, lässt sich nun gleichfalls vorhersagen.

C_1 ist gleich C_2, und γ ist C_2 gegenüber sehr gross, da selbst, wenn wir nur äusserst wenig Salzsäure zusetzen, die Anzahl Wasserstoffionen dieser stark dissociierten Säure viele Male grösser ist als die vorhandene Anzahl Wasserstoffionen, welche von der so schwach dissociierten Harnsäure herrühren. $C_1(C_2 + \gamma)$ kann somit nur dann denselben Wert (KC_u) behalten, wenn C_1, die Konzentration der Harnsäureionen, äusserst klein wird. Es wird also durch Zusatz der Salzsäure zur gesättigten Harnsäurelösung die Dissociation derselben zurückgedrängt werden; ausserdem aber wird, wenn infolge dieser Zurückdrängung sich aus den Harnsäureionen (mit der entsprechenden Anzahl H-Ionen) die undissociierte Harnsäure zurückbildet, diese zur Abscheidung gelangen müssen, da die Lösung bereits gesättigt ist. Im ganzen muss also der Zusatz von Salzsäure zu der gesättigten Harnsäurelösung zu einer Löslichkeitserniedrigung derselben führen, welche denn auch thatsächlich nachgewiesen werden konnte, denn als His und Paul die Löslichkeit (bei 18°) der Harnsäure in normaler Salzsäure (36·5 g HCl pro Liter) bestimmten, fanden sie, dass dieselbe von 1 : 39480 auf 1 : 42430 heruntergegangen war.

Da der hier vorliegende Fall sehr instruktiver Art ist, und man an demselben zeigen kann, wie auch quantitativ das Verhalten der Harnsäure bei Zusatz von Salzsäure sich durch die neueren Theorien vorhersagen lässt, wollen wir hier die Rechnung, welche dieses Ergebnis liefert, etwas weiter verfolgen. Dabei handelt es sich also darum, den Wert von C_1 zu bestimmen, wenn γ bekannt ist. Die Affinitätskonstante der Harnsäure lässt sich (nach S. 157) bestimmen, indem wir sie nach der Gleichung:

$$K = \frac{\left(\frac{\Lambda_V}{\Lambda_\infty}\right)^2}{V\left(1 - \frac{\Lambda_V}{\Lambda_\infty}\right)}$$

berechnen.

Λ_V ist die äquivalente Leitfähigkeit der gesättigten Harnsäurelösung bei 18°, V ist gleich 6640, denn die Löslichkeitsversuche hatten ergeben, dass bei 18° in der gesättigten Lösung 1 Grammäquivalent Harnsäure pro 6640 Liter vorhanden ist; Λ_∞ ist das äquivalente Leitvermögen einer Harnsäurelösung bei 18°, welche unendlich verdünnt ist. Die erstgenannte Grösse (Λ_V) wurde von His und Paul nach der Leitfähigkeitsmethode von Kohlrausch auf 32·24 bestimmt, während sich Λ_∞ nach einer Methode, auf deren Beschreibung wir hier nicht näher eingehen können, auf 339 berechnet.

Somit ist der Dissociationsgrad der Harnsäure in bei 18° gesättigter Lösung:

$$\frac{\Lambda_V}{\Lambda_\infty} = \alpha = \frac{32{\cdot}24}{339} = 0{\cdot}095.$$

Diese Zahl besagt, dass 9·5% der Harnsäure in dieser Lösung in ihre Ionen $C_5H_3N_4O_3$ und H zerfallen sind.

Setzen wir nun den gefundenen Wert für $\frac{\Lambda_V}{\Lambda_\infty}$ in die Gleichung für K ein, so ergiebt sich ($V = 6640$):

$$K = \frac{0{\cdot}095^2}{6640(1 - 0{\cdot}095)} = 0{\cdot}000001151.$$

Da wir früher für die Affinitätskonstante der Essigsäure 0·0000180 gefunden haben (vgl. S. 164), ersehen wir, dass die Essigsäure eine etwa zwölfmal stärkere Säure als die Harnsäure ist.

Ehe wir nun berechnen, welchen Einfluss der Zusatz der Salzsäure auf die Löslichkeit der Harnsäure ausübt, wollen wir nachweisen, dass die Gleichung (1) auf S. 178 auch numerisch richtig ist.

Den Wert von K kennen wir bereits, und es handelt sich nun darum, die Grösse von C_u, C_1 und C_2 zu ermitteln.

Die Konzentration der Harnsäure in der gesättigten Lösung können wir aus den Löslichkeitsdaten finden. Da sich (vgl. S. 179) in 6640 Litern 1 Mol Harnsäure befindet, ist die Konzentration derselben $\frac{1}{6640}$, d. h. es ist pro Liter darin $\frac{1}{6640} = 0{\cdot}0001506$ Mol vorhanden.

Da der Dissociationsgrad 0·095 beträgt (siehe oben), so ist die Konzentration (C_1, resp. C_2) der $C_5H_3N_4O_3$-Ionen und der H-Ionen gleich $0{\cdot}095 \times 0{\cdot}0001506 = 0{\cdot}0000143$ und diejenige des undissociierten Teiles der Säure (C_u) gleich $0{\cdot}0001506 - 0{\cdot}0000143 = 0{\cdot}0001363$.

Setzen wir nun diese Werte in die Gleichung (1) ein, so finden wir:

$$0{\cdot}000001151 \times 0{\cdot}0001363 = 0{\cdot}0000143 \times 0{\cdot}0000143.$$

$$2{\cdot}05 \times 10^{-10} = 2{\cdot}06 \times 10^{-10}$$

eine sehr befriedigende Übereinstimmung also.

Wir wollen jetzt die Frage beantworten, welchen Wert C_1 erhält, wenn wir einem Liter der gesättigten Harnsäurelösung (bei 18°) 36·5 g Salzsäure zusetzen.

Lösen wir C_1 aus der Gleichung (2) auf S. 179 auf, so finden wir, da $C_1 = C_2$ ist:

$$C_1^2 + C_1\gamma - KC_u = 0.$$

$$C_1 = -\frac{\gamma}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + KC_u}, \qquad (3)$$

und es handelt sich darum, die numerischen Werte von γ und KC_u in diese Gleichung einzusetzen.

Nun kennen wir KC_u bereits; dieser Wert beträgt $2{\cdot}05 \times 10^{-10} = 0{\cdot}000000000205$. Um nun γ, die Konzentration der Wasserstoffionen, in einer Lösung, in welcher sich 36·5 g (1 Mol) Salzsäure befinden, kennen zu lernen, bestimmen wir Λ_V und Λ_∞ dieser Salzsäurelösung bei 18°, woraus sich dann der Dissociationsgrad $\alpha = \frac{\Lambda_V}{\Lambda_\infty}$ ergiebt. Führt man die Bestimmung nach der Kohlrauschschen Methode aus, so findet man $\Lambda_V = 301$; $\Lambda_\infty = 384$, also $\alpha = \frac{301}{384} = 0{\cdot}78$. Diese Zahl sagt aus, dass in einer wässerigen Salzsäurelösung, welche pro Liter 36·5 g *HCl* enthält, die Salzsäure zu 78% in Wasserstoffionen und Chlorionen zerlegt ist. Die Konzentration γ dieser Ionen beträgt also je 0·78.

Setzen wir nun die gefundenen Zahlenwerte in Gleichung (3) ein, so ergiebt sich:

$$C_1 = -\left(\frac{0{\cdot}78}{2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{0{\cdot}78}{2}\right)^2 + 0{\cdot}000000000205}.$$

Während nun C_1 vor dem Salzsäurezusatz den Wert 0·0000143 hatte, ist dieser Wert infolge dieses Zusatzes auf einen verschwindend kleinen Betrag zurückgegangen, d. h. also, dass durch Zusatz der Salzsäure die Dissociation der Harnsäure enorm zurückgedrängt worden ist. Dass dieser Zurückgang der Dissociation zu einer Abnahme der Löslichkeit der Harnsäure führt, haben wir bereits gesehen. Da die Konzentration der dissociierten Harnsäure 9·5% der gesamten in Lösung befindlichen Säure beträgt (vgl. S. 180), so geht die Löslichkeit um denselben Betrag zurück.

Während diese nun in reinem Wasser (bei 18°) 1 : 39480 beträgt, wird sie in einer Lösung, welche pro Liter 36·5 g *HCl* enthält (norm. Salzsäurelösung) 1 : 43260 betragen. Wir haben bereits mitgeteilt, dass His und Paul in guter Übereinstimmung hiermit auf experimentellem Wege das Verhältnis 1 : 42430 fanden.

Gleichartige Betrachtungen führen zu dem Ergebnis, dass die Löslichkeit des harnsauren Natriums im Blute von dem darin vorhandenen Chlornatrium (welches ja mit dem harnsauren Natrium ein gemeinsames Ion hat) erniedrigt wird. So wird z. B. von einer Chlornatriumlösung, welche $^1/_{128}$ Mol *NaCl* pro Liter enthält (= 0·046 %), die Löslichkeit des Natriumurats bereits auf die Hälfte herabgesetzt.

Im allgemeinen wird jedes Natriumsalz einen derartigen Einfluss ausüben, da, wie wir von früher wissen, die Löslichkeitserniedrigung eine Folge ist von der Gegenwart des gemeinsamen Ions. Auch ein Zusatz von Natriumbikarbonat wird also die Löslichkeit des Natriumurats herabsetzen.

Dieses Resultat ist für die Praxis von grosser Bedeutung.

So sagt z. B. Stokvis in seinen „Vorlesungen über Pharmakologie“[1]): Man schreibt dem doppelkohlensauren Natrium auch die Eigenschaft zu, die im krystallinischen Zustande abgeschiedene Harnsäure und Urate, sowie die aus diesen Stoffen bestehenden Konkremente in Lösung zu

[1]) Leçons de Pharmacothérapie 2, 117, Paris 1898.

bringen. Aber die Frage, ob dasselbe dazu thatsächlich im stande ist, harrt noch, ungeachtet der Untersuchungen von Pfeiffer[1]), Posner und Goldenberg[2]), ihrer Lösung." Und ferner: „dass bestehende Konkremente, Nierensteine, in den Nieren oder Harnwegen durch innerlichen Gebrauch von doppelkohlensaurem Natrium aufgelöst werden können, ist aber in hohem Masse unwahrscheinlich, wenn nicht unmöglich."

Die betreffende Antwort lässt sich nun aber schon a priori geben bei Anwendung der neueren physikalisch-chemischen Prinzipien. Wenn es thatsächlich möglich wäre, den Gehalt des Blutes an Natrium bicarbonicum zu steigern, so würden sich infolgedessen die gichtischen Konkremente nicht leichter, sondern schwerer lösen.

Gerade so falsch ist die Auffassung, dass Kalium-, resp. Lithiumverbindungen im stande wären, die schwerlöslichen harnsauren Salze in leichter lösliche Verbindungen überzuführen und in dieser Weise als Litholytica oder Lithotryptica zu wirken[3]).

Wenn dennoch, wie viele Autoren meinen, die alkalischen und lithiumhaltigen Mineralwässer thatsächlich einen günstigen Einfluss ausüben in Fällen, welche auf einer pathologischen Abscheidung harnsäureähnlicher Konkremente beruhen, so steht dieses nicht im Widerspruch mit den Folgerungen der Ionentheorie, sondern es ist für diese heilsame Wirkung eine andere Erklärung als die bis dahin gegebene zu suchen.

So schreibt z. B. Stokvis das litholytische Vermögen mancher Mineralwässer der stärkeren Diurese und der weniger sauren Reaktion des Harns zu, welche der Gebrauch dieser Wässer zur Folge hat. Diese stärkere Diurese verhindert die Abscheidung der Harnsäure und der Urate, „aber eine thatsächliche Auflösung von Steinen im Tierkörper oder von Tophi, welche sich in den Gelenken gebildet haben, kommt meiner Ansicht nach nicht zustande."

Ähnliches wie für die Kalium-, resp. Lithiumsalze gilt nach His und Paul für die Anwendung des Piperazins und derartiger Präparate, insofern man deren Wirkung auf Rechnung der Bildung leichtlöslicher harnsaurer Salze schreibt. Die Verbindungen, welche das Piperazin in wässeriger Lösung mit der Harnsäure bildet, verhalten sich wie die harnsauren Salze.

Vor etwa zehn Jahren glaubte Rüdel[4]) im Harnstoff ein geeignetes Lösungsmittel für Harnsäure und Urate gefunden zu haben.

---

[1]) Verhandlungen des Kongresses für innere Medizin 1886, 44. Ibid. 1888, 327.

[2]) Zeitschr. f. klinische Medizin **13**, 580.

[3]) Vgl. Paul, Pharmazeutische Zeitung 1900.

[4]) Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmakologie **30**, 469 (1892).

Seine Mitteilungen haben grosses Aufsehen erregt und zur Behandlung gichtischer Erscheinungen mit grösseren Mengen Harnstoff geführt.

His und Paul haben nun die diesbezüglichen Messungen Rüdels wiederholt, und dabei hat sich herausgestellt, dass der Harnstoff gar keinen Einfluss auf die Löslichkeit der Harnsäure, resp. auf diejenige harnsaurer Salze ausübt, so dass die von vielen auf Grund der von Rüdel erhaltenen Resultate befolgte Harnstofftherapie jetzt der wissenschaftlichen Unterlage entbehrt.

Auch wo es die Beurteilung des pharmakologischen (resp. therapeutischen) Wertes bestimmter Brunnen(Mineral)wässer gilt, werden die physikalisch-chemischen Methoden in der Zukunft wahrscheinlich eine nicht unbedeutende Rolle spielen; man beachte indes, dass es sich hier um eine Anwendung derselben handelt, welcher nur neben der chemischen Analyse dieser Wässer eine gewisse Bedeutung zukommt.

Wie z. B. die Untersuchungen von Roth und Strauss[1]), Pfeiffer und Sommer[2]), Strauss[3]) darthun, steht die Wirkung verschiedener Mineralwässer auf die Resorption und Sekretion des Magens im nahen Zusammenhange mit dem osmotischen Drucke, welchen die in den betreffenden Wässern gelösten Salze ausüben.

Durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung aber ist es möglich, die Zahl der Molekeln + Ionen, welche sich in einem bestimmten Volum eines Wassers befinden, zu ermitteln, und diese Zahl ist ja für den osmotischen Druck der Lösung (wir können ja jedes Mineralwasser als eine solche betrachten) massgebend.

Durch Ermittelung der Leitfähigkeit ist überdies noch ein Mittel gegeben, die Anzahl freier Ionen kennen zu lernen, woraus sich dann, nach vorhergehender Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung die Anzahl ungespaltener Moleküle ergiebt. Wir werden später dieses Verfahren, die osmotische Analyse[4]), noch an einem bestimmten Falle auf physiologischem Gebiete näher erörtern.

---

[1]) Zeitschr. f. klinische Medizin **37**, 144 (1900).

[2]) Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmakologie **43**, 93 (1899—1900).

[3]) Therapeutische Monatshefte **13**, 583 (1899).

[4]) Vgl. betreffs der Analyse von Mineralwässern: Köppe, Bedeutung der Salze als Nahrungsmittel, Giessen 1896; Archiv f. Balneotherapie und Hydrotherapie 1898; Deutsche mediz. Wochenschr. 1898, 624; ibid. 1900, Nr. 32; Therapeutische Monatshefte **14**, 1900; Balneologische Centralzeitung, 21. Jan. 1901. Lehnert, Dissertation, Erlangen 1897; Scherk, Archiv f. Balneotherapie und Hydrotherapie 1897; Die freien Ionen und die ungelösten Salzverbindungen in ihrer Wirkung bei Gebrauch von natürlichen Mineralwassertrinkkuren, Halle 1898. R. Frenkel, Gazette des Eaux 1899, Nr. 2083; Duhourcau, Annales de la Société d'hydrologie

Ehe wir das Gebiet der Pharmakologie verlassen, möchte ich in aller Kürze auf einige Punkte hinweisen, welche für die Posologie (Dosiologie) von Wichtigkeit sind[1]).

In dem Arzneibuche für das deutsche Reich[2]) findet man eine sog. Tabelle der Maximaldosen, welche die grössten Gaben der Arzneimittel für einen erwachsenen Menschen angiebt. „Der Apotheker darf eine Arznei zum innerlichen Gebrauche, welche eines der untenstehenden Mittel in grösserer als der hier bezeichneten Gabe enthält, nur dann abgeben, wenn die grössere Gabe durch ein Ausrufungszeichen (!) seitens des Arztes besonders hervorgehoben worden ist. Dies gilt auch für die Verordnung eines der genannten Mittel in der Form des Klystiers oder des Suppositoriums."

Eines der Prinzipien, welches dieser Tabelle zu Grunde liegt, ist, dass die therapeutische Wirkung der darin genannten Mittel ihrem Gewichte proportional ist. Diese Annahme ist nun an sich gewiss nicht richtig[3]), ausserdem wissen wir aber, dass die Wirkung einer gelösten Substanz in hohem Masse von dem Medium, in welchem es gelöst ist, abhängt (vgl. S. 173).

So fand z. B. Binnendijk[4]), dass die Wirkung des in Wasser gelösten Phenols bei Zusatz von 20—30 % Glycerin bei Hunden und Kaninchen auf die Hälfte bis ein Fünftel herabgesetzt wurde, sowohl bei innerem als äusserem Gebrauch. Gleiches beobachtete Hallopeau[5]) bei der Wirkung der Weinsäure. Auch die Thatsache, welche wir bereits früher kennen gelernt haben (vgl. S. 173), dass ein Zusatz von Chlornatrium zu einer wässerigen Phenollösung deren desinfizierenden Wirkungswert ausserordentlich erhöht, während ein solcher Zusatz in gewissen Fällen diese Wirkung von Sublimatlösungen herabsetzt, zeigt sehr schlagend, welche grosse Bedeutung dem Medium zukommt. In allen diesen Fällen hat also eine Angabe der Maximaldose gar keinen Wert, und in der betreffenden Tabelle des Arzneibuches wird den Medien, in welchen die verschiedenen Stoffe gelöst sind, gar nicht Rechnung getragen.

Eine eingehende Reform auf physikalisch-chemischer Grundlage ist also auch auf diesem Gebiete zu erhoffen.

---

médicale de Paris 1899; Buchböck, Balneologische Zeitung, August 1899; Kostkewicz, Therapeutische Monatshefte **13**, 577 (1899); Brasch, Zeitschr. f. diät. und physik. Therapie 1900, **III**, Heft 8. P. Th. Müller, Compt. rend. **132**, 1046 (1901).

[1]) Vgl. Stoktis, Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde 1896, 105.

[2]) Editio **IV**, 431 (1900).

[3]) Vgl. Juckuff Versuche zur Auffindung eines Dosierungsgesetzes, Leipzig 1895.

[4]) Sixième Congrès international des Sciences médicales, Amsterdam **II**, 370.

[5]) Nouv. remed. 1893, 91.

Vierzehnter Vortrag.

Anwendungen. (Fortsetzung.)

C. Auf physiologischem Gebiete.

Die in physiologischer Beziehung so wichtige Frage, inwiefern Eiweissstoffe, wie Albumose und Antipepton, von Salzsäure, Natron oder Chlornatrium gebunden werden, ist ausser von O. Cohnheim[1]) auch von Bugarszky und Liebermann[2]) eingehend studiert worden, und zwar u. a. durch Anwendung des Verfahrens der Gefrierpunktsbestimmung.

Wird Salzsäure in Wasser gelöst, so liegt der Gefrierpunkt dieser Lösung tiefer als derjenige des reinen Wassers. Setzen wir nun der Lösung etwas Albumose zu, so wird sich, falls die Salzsäure als solche neben der Albumose bestehen bleibt, der Gefrierpunkt nur wenig ändern. Wohl steigt infolge dieses Zusatzes die Anzahl gelöster Molekeln in in einem bestimmten Volum der Lösung, da aber das Molekulargewicht der Eiweissstoffe ein ungeheuer grosses ist, so wird ein Zusatz von einigen Grammen Albumose die Molekelzahl dieses Stoffes nur unwesentlich erhöhen, somit den Gefrierpunkt der Lösung nur äusserst wenig herabsetzen.

Wird aber die Salzsäure von der Albumose ganz oder teilweise gebunden, so wird der Zusatz dieses Eiweissstoffes eine Verminderung der Anzahl Salzsäuremolekeln (resp. Ionen) herbeiführen, und dementsprechend wird sich der Gefrierpunkt der ursprünglichen Salzsäurelösung erhöhen, da ja nach dem Zusetzen der Albumose weniger Molekeln (resp. Ionen) in einem bestimmten Volum der Lösung vorhanden sind als vorher.

Indem man also vor und nach dem betreffenden Zusatz den Gefrierpunkt der Lösung mittels des Beckmannschen Apparates bestimmt, hat man hierin ein Mittel zur Beantwortung der gestellten Frage.

Bugarszky und Liebermann ermittelten nun in erster Linie den Gefrierpunkt wässeriger Albumoselösungen verschiedenen Gehalts. Die nachstehende Tabelle enthält die Resultate dieser Messungen: Unter *g*

[1]) Vgl. S. 20.

[2]) Pflügers Archiv **72**, 51 (1898).

ist die Anzahl Gramme Albumose, welche in 100 g Wasser gelöst ist, angegeben, unter a die Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen[1]).

Albumose in Wasser.

g	0·25	0·60	1	2	4	8
a	0·004	0·008	0·013	0·020	0·033	0·060

Sodann wurde die Gefrierpunktserniedrigung einer 0·05-norm. wässerigen Salzsäurelösung (welche also $0{\cdot}05 \times 36{\cdot}5\,g$ *HCl* $= 1{\cdot}825\,g$ *HCl* pro Liter enthielt), der nach und nach steigende Mengen Albumose zugesetzt wurden, gemessen. In nachstehender Tabelle findet man unter g die Anzahl Gramme Albumose, welche pro 100 g Wasser vorhanden sind, unter Δ die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung; unter D ist die Gefrierpunktserniedrigung eingetragen, welche die betreffende Lösung besitzen würde, wenn die ursprünglich in der Lösung vorhandene Anzahl von Molekeln und Ionen um so viel zugenommen hätte, wie die Anzahl zugesetzter Molekeln der Albumose beträgt. D ist somit gleich der Gefrierpunktserniedrigung der reinen Salzsäurelösung (0·186°) + der Gefrierpunktserniedrigung (a), welche die zugesetzte Albumose nach der vorangehenden Tabelle giebt.

Albumose + 0·05-norm. *HCl*.

g	Δ	$D = 0{\cdot}186 + a$
0	0·186	0·186
0·25	0·184	0·190
0·50	0·178	0·194
1·00	0·167	0·199
2·00	0·148	0·206
4·00	0·116	0·219
8·00	0·156	0·246

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass bei gesteigertem Albumosezusatz der Gefrierpunkt der betreffenden Lösung fortwährend ansteigt. Es verschwinden also Molekeln (Ionen) aus der Lösung, d. h. es bilden sich aus der Salzsäure und der Albumose komplexe Molekeln.

Sobald wir aber 4 g Albumose zu der vorhandenen Menge Salzsäure hinzugesetzt haben, fällt der Gefrierpunkt bei weiterem Zusatz, und zwar

[1]) Da die Albumose ein Nichtelektrolyt ist, so müsste man eigentlich erwarten, dass die Lösung derselben sich in osmotischer Hinsicht wie eine Rohrzuckerlösung verhält, d. h. dass die Gefrierpunktserniedrigung der Konzentration der gelösten Albumose proportional wäre. Dass dem nicht so ist, wie die Tabelle zeigt, ist dahin zu deuten, dass es sehr schwierig ist, der Albumose die darin gelösten Salze zu entziehen, und diese die auftretenden Abweichungen des Gefrierpunkts bedingen.

proportional der zugesetzten Menge Albumose. Es geben ja nach der ersten Tabelle 4 g Albumose eine Erniedrigung des Gefrierpunktes von 0·033°, während wir aus der letzten Tabelle ersehen, dass 4 g Albumose den Gefrierpunkt der Lösung (welche bereits 4 g Albumose enthält) um (0·156 — 0·116 =) 0·040° herabgesetzt, d. i. also innerhalb der Fehlergrenze der Messungen eine Erniedrigung, welche der zugesetzten Anzahl Molekeln Albumose proportional ist.

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung führt also zu demselben Resultat wie früher die Inversionsmethode (vgl. S. 19): Salzsäure wird von Albumose gebunden.

Bugarszky und Liebermann haben ihre Versuche nun auch auf das Bindungsvermögen der Albumose für Natron und Chlornatrium ausgedehnt. Albumin und Pepsin verhalten sich in jeder Richtung wie die Albumose. Dass das Chlornatrium nicht festgelegt wird, zeigen die folgenden Tabellen.

Albumin in Wasser.

g	0·2	0·4	0·8	1·6	3·2	6·4
a	0·002	0·004	0·006	0·009	0·015	0·022

Albumin + 0·05-norm. *NaCl*.

g	*Δ*	$D = 0{\cdot}183 + a$
0	0·183	0·183
0·4	0·186	0·187
0·8	0·191	0·189
1·6	0·194	0·192
3·2	0·199	0·198
6·4	0·203	0·205

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, ist die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung *Δ* innerhalb der Fehlergrenzen stets gleich der Gefrierpunktserniedrigung (*D*), welche die Lösungen aufweisen müssten, wenn die vorhandenen *NaCl*-Molekeln (+ Ionen) unverändert neben den zugesetzten Albuminmolekeln bestehen bleiben.

In ähnlicher Weise wurde gefunden, dass *NaOH* von den genannten Eiweissstoffen gebunden wird.

Der Geschmack verdünnter Lösungen

ist ein Thema, welches in den letzten Jahren vom physiko-chemischen Standpunkte mehrfach untersucht worden ist, und da es sich hier um ein sehr schwierig zu erforschendes Gebiet handelt, wo unsere Kenntnisse noch sehr gering sind, so möchte ich gerade deshalb ihre Aufmerksamkeit darauf lenken; mehr als irgendwo anders ist hier das

Zusammenwirken des physikalischen Chemikers mit dem Physiologen erwünscht.

Bereits 1887 wurde von Bailey[1]) beobachtet, dass äquimolekulare Lösungen von Essigsäure und Salzsäure nicht in demselben Masse sauer schmecken, sondern dass die Salzsäurelösung einen intensiveren Eindruck auf der Zunge hinterlässt, als die Essigsäurelösung.

Später wurde von Kahlenberg[2]) die Frage behandelt, inwiefern der Geschmack verdünnter Lösungen mit der elektrolytischen Dissociation der darin gelösten Stoffe zusammenhing.

Stellen wir uns auf den Standpunkt dieser Theorie, so werden die Eigenschaften einer sehr verdünnten Lösung eines Elektrolyten bestimmt von der Summe der Eigenschaften der Ionen in derselben, denn in einer derartigen Lösung ist ja die gelöste Substanz vollständig in ihre Ionen zerfallen.

Betrachten wir z. B. sehr verdünnte Lösungen von Chlornatrium, bezw. von Salzsäure, welche äquivalente Mengen *NaCl* und *HCl* enthalten, so ist, da die gelösten Elektrolyte völlig dissociiert sind, die Konzentration der Chlorionen in beiden Lösungen dieselbe; der Unterschied zwischen den beiden Lösungen besteht darin, das die eine Natriumionen, die andere hingegen Wasserstoffionen enthält. Der Unterschied im Geschmack (im allgemeinen in Eigenschaften) der Lösungen ist somit auf denjenigen zwischen den Eigenschaften der Natrium- und Wasserstoffionen zurückzuführen.

Nun besitzt eine Salzsäurelösung noch einen ausgeprägt sauern Geschmack bei einer Verdünnung, bei welcher eine Chlornatriumlösung, die eine äquivalente Menge Chlornatrium enthält, ganz geschmacklos ist. Hieraus ergiebt sich, dass der Geschmack solch einer verdünnten Salzsäurelösung den Wasserstoffionen, welche in derselben vorhanden sind, zuzuschreiben ist. Da nun die verdünnte Salzsäurelösung einen sauern Geschmack besitzt, so müssen wir schliessen, dass die Wasserstoffionen denselben verursachen.

Kahlenberg fand z. B., dass Chlorwasserstofflösungen, welche $^1/_{200}$-norm., $^1/_{400}$-norm., $^1/_{800}$-norm. waren, sauer schmeckten, während bei weiterer Verdünnung der saure Geschmack verschwand. Chlornatriumlösungen waren in der Verdünnung von $^1/_{800}$-norm. vollkommen geschmacklos.

---

[1]) Proceedings Kansas Academy of Sciences **11**, 10 (1887).

[2]) Bulletin of the University of Wisconsin Nr. **25**, Science series Vol. **2**. Nr. 1, 1 (1898).

Arbeitet man mit Lösungen, welche nicht vollständig dissociiert sind, so ist überdies die Frage zu beantworten, inwiefern nicht bloss die vorhandenen Ionen, sondern auch die undissociierten Molekeln sich an dem Geschmack derselben beteiligen.

Das allgemeine Resultat von Kahlenbergs Untersuchungen lässt sich dahin aussprechen, dass sich die wässerigen Lösungen der Salzsäure, Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure in $^1/_{800}$-norm. Lösung noch gerade durch den Geschmack von reinem destilliertem Wasser unterscheiden lassen. Diese Thatsache ist im Lichte des Dissociationstheorie leicht verständlich, wenn wir überlegen, dass diese Lösungen, da sie gleich stark dissociiert sind, im gleichen Volum dieselbe Anzahl Wasserstoffionen (welche den sauren Geschmack verursachen) enthalten.

In betreff der Essigsäure beobachteten sowohl Kahlenberg[1]), wie auch Richards[2]) einige Thatsachen, welche sich nicht so einfach erklären lassen. Es stellte sich nämlich heraus, dass eine Lösung dieser Säure, welche $^1/_{200}$-norm. war, noch gerade sauern Geschmack besitzt. Nun ist eine derartige Lösung zu etwa 6 % dissociiert, also ist die Konzentration der Wasserstoffionen in derselben $0{\cdot}06 \times {}^1/_{200}$-norm. $= {}^6/_{20000}$-norm.

Wir haben aber oben gesehen, dass Wasserstoffionen nur bis zu einer Konzentration von $^1/_{800}$-norm. einen sauern Geschmack geben, und hieraus wäre demnach zu schliessen, dass die betreffende Essigsäurelösung, deren Wasserstoffionenkonzentration nur $^6/_{20000}$-norm. beträgt, geschmacklos sein müsste.

Diese Messungen sind später von Kahlenberg[3]) gelegentlich einer Untersuchung über den Zusammenhang zwischen dem Geschmack saurer Salze und deren Dissociationsgrad bestätigt worden.

Zur Erklärung der beschriebenen Thatsachen sind von Richards[4]), Ostwald[5]) und Noyes[6]) Hypothesen herangezogen worden, deren Prüfung an einem ausgedehnteren Versuchsmaterial indes noch aussteht.

Dass bei der Wirkung von Lösungen oder reinen Stoffen auf den Geschmackssinn noch manche unbekannte Faktoren im Spiel sind,

---

[1]) l. c.

[2]) American chemical Journal **20**, 121 (1898); siehe auch Kastle, ibid. 466.

[3]) Journal of physical Chemistry **4**, 33 u. 533 (1900).

[4]) Ibid. 207.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 174 (1899).

[6]) Journal of the American chemical Society (Review of American chemical Research) **22**, 73 (1900).

beweist wohl die Thatsache, dass viele der Beobachtungen Kahlenbergs im Widerspruch stehen mit denjenigen von Höber und Kiesow[1]), welche, zum Teil wenigstens, dieselben Stoffe untersucht haben. Da diese Autoren aus ihren Versuchen an Salzlösungen den Schluss ziehen, dass sich der Geschmack eines jeden Salzes additiv zusammensetzt aus dem Geschmack der Ionen, vielleicht auch der elektrisch neutralen Moleküle derselben, so erscheint es fraglich, ob auf diesem Gebiete weitere Erfolge zu erzielen sind ohne Heranziehung der Lehren der psychischen Hemmung, d. i. der allgemeinen Thatsache, dass ein Bewusstseinsinhalt durch das gleichzeitige Gegebensein eines anderen Bewusstseinsinhaltes einen Intensitätsverlust erleidet, also entweder geschwächt oder vollständig aus dem Bewusstsein verdrängt wird[2]).

Der osmotische Druck tierischer Flüssigkeiten.

Welche hervorragende Bedeutung den osmotischen Erscheinungen im Stoffwechsel des tierischen (und pflanzlichen) Organismus zukommt, dürfte Ihnen allen bekannt sein. Die physikalisch-chemischen Lehren, welche Ihnen in unseren vorhergehenden Vorträgen bekannt geworden sind, sind denn auch bald herangezogen worden zur Beleuchtung mancher sich im lebenden Organismus abspielenden Vorgänge. Wir stehen hier am Anfang einer neuen Periode der Physiologie, welche schon manche bemerkenswerte Erfolge zu verzeichnen hat.

Gestatten Sie mir, aus dem überreichen Material einige wichtige Punkte hervorzuheben.

Es wurde bereits früher darauf hingewiesen, dass die Wirkungen, welche verschiedene Stoffe aufeinander ausüben, nur dann unter sich vergleichbar sind, wenn man die Anzahl Mole derselben, welche in Wechselwirkung treten, ins Auge fasst. Gleiches gilt natürlicherweise, wenn man die Vorgänge im lebenden Organismus betrachtet.

Die Angaben der Konzentration dieser Stoffe in Prozenten, wie sie heute noch vielfach in der Physiologie im Gebrauch ist, giebt deshalb niemals vergleichbare Resultate. Verschiedene Beispiele haben wir bereits kennen gelernt. Ich erinnere Sie an die Untersuchungen von Hamburger, Massart, Dreser, Paul und Krönig und füge noch hinzu, dass als von Limbeck[3]) untersuchte, wie stark die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 601 (1898).

[2]) Für Einzelheiten über die psychische Hemmung sei auf Heymans Untersuchungen über psychische Hemmung, Zeitschr. f. Psychologie u. Physiologie der Sinnesorgane **21**, 321 (1899) hingewiesen.

[3]) Archiv für experimentelle Pathologie u. Pharmakologie **25**, 69 (1889).

Lösungen verschiedener Salze sein müssen, damit dieselben Diurese hervorrufen, es sich herausstellte, dass die betreffenden Lösungen isotonisch waren. Dieses Resultat ist eine grosse Stütze für die Auffassung, dass die Zellen, welche den Harn abscheiden, infolge einer Änderung des osmotischen Druckes des Blutes gereizt werden, und dass isotonische Salzlösungen Reize von gleicher Intensität erzeugen.

Während die chemische Analyse in mancher Hinsicht wichtige Aufschlüsse über die Zusammensetzung physiologischer Flüssigkeiten geben kann, so ist dieselbe doch nicht im stande, über das osmotische Verhalten solcher Lösungen näheres auszusagen. Dieses leuchtet ein, wenn wir überlegen, dass der osmotische Druck einer Lösung von der Zahl der darin vorhandenen Moleküle (+ Ionen) abhängt, und wir diese nicht durch chemische Analyse finden können. Werden nämlich die organischen Stoffe, welche in physiologischen Flüssigkeiten vorhanden sind, eingeäschert, so entstehen daraus bekanntlich durch Oxydation anorganische Säuren, resp. Salze, welche, wenn wir dieselben später zu einem gleichen Volum wie die ursprünglich der Analyse unterworfene Flüssigkeit auflösen, einen ganz anderen osmotischen Druck erzeugen, als die Stoffe, aus welchen sie entstanden sind. So liefern z. B. die ursprünglich vorhandenen Eiweissstoffe, welche infolge ihres hohen Molekulargewichtes einen verschwindend kleinen osmotischen Druck ausüben, bei der Veraschung gewisse anorganische Bestandteile, welche infolge ihrer elektrolytischen Dissociation in wässeriger Lösung einen bedeutenden osmotischen Druck aufweisen können.

Wollen wir also über das osmotische Verhalten derartiger Flüssigkeiten näheres wissen, so müssen wir den osmotischen Druck derselben in irgend welcher Weise messen, dafür Sorge tragend, dass sie vollständig unverändert bleiben.

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung kann uns nun direkt zum Ziele führen, und so sehen wir denn auch, dass dieses Verfahren von vielen Physiologen verwendet worden ist in Fällen, wo es sich um das Studium des osmotischen Gleichgewichts in seinem Einfluss auf den Stoffwechsel des tierischen Organismus handelt.

Zur allgemeinen Übersicht gebe ich hier eine Tabelle der Gefrierpunktserniedrigung einiger physiologisch wichtiger Flüssigkeiten, welche also das Mass ist für den osmotischen Druck derselben.

Zu dieser Tabelle ist noch zu bemerken, dass nach Hamburgers[1]) Versuchen der Gefrierpunkt des defibrinierten Blutes derselbe ist, wie

[1]) Centralblatt für Physiologie **11**, 217 (1897).

Gefrierpunkt (Grad Celsius unter Null) des Blutes[1]).

Beobachter	Mensch	Rind	Kalb	Schaf	Pferd	Schwein	Huhn	Hund	Katze	Kaninchen
Korányi[2])	0·56									
Grijns[3])	0·528—0·533				0·549		0·617—0·624			
Köppe[4])	0·508—0·635									
Kössler[5])	0·54—0·58									
Kümmel[6])	0·55—0·58									
Hamburger[7])	0·56	0·600			0·582	0·623		0·602		0·579
Winter[8])	0·56	0·55	0·55		0·550—0·565	0·55	0·613	0·565		0·57
Róth[9])		0·56—0·59	0·57—0·60	0·56—0·58						
Dreser[10])	0·56	0·58—0·59								
Brand[11])		0·58—0·60								
Bugarszky u. Tangl[12])					0·527—0·532	0·588—0·613		0·570—0·605	0·601—0·633	
Krönig und Fueth[13])	0·520 (Blut v. Kreissenden u. Neugeb.)									
Hedin[14])		0·575—0·609								
Heidenhain[15])								0·583—0·642		
Höber[16])								0·57—0·63		0·61—0·63

[1]) Über den osmotischen Druck des Blutes der Seetiere sind von Bottazzi (Archives italiennes de Biologie **28**, 61 (1897) Messungen ausgeführt worden, welche ergeben haben, dass dieser Druck demjenigen des Wassers, in welchem sie leben, gleich ist. Bei den höheren gewirbelten Seetieren ist derselbe vollständig unabhängig von demjenigen des Mediums, in welchem sie sich aufhalten.

[2]) Centralbl. f. Physiologie **8**, 503 (1894); Zeitschr. f. klin. Medizin **33**, 1 (1897); ibid. **34**, 1 (1898).
[3]) Pflügers Archiv **63**, 86 (1896). [4]) Physik. Chemie in der Medizin, Wien 1900. S. 92.
[5]) Centralbl. f. innere Medizin **18**, Nr. 26—29 (1897). [6]) La semaine médicale 1900, 142.
[7]) Centralbl. f. Physiologie **7**, 758 (1894); ibid. **11**, 217 (1897).
[8]) Archives de Physiologie normale et de path. Serie 5, **8**, 114 (1896).
[9]) Virchows Archiv **154**, 466 (1899). [10]) Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmakologie **29**, 303 (1892).
[11]) Dissertation. Amsterdam 1901. [12]) Centralbl. f. Physiologie 1897, Nr. 9.
[13]) Monatsschrift f. Geburtshilfe und Gynäkologie **13**, 1901. Citat nach einem Separatabdruck.
[14]) Skandinav. Archiv f. Physiologie **5**, 385 (1896).
[15]) Pflügers Archiv **56**, 600 (1894). [16]) Ibid. **70**, 629 (1898).

derjenige des Serums, m. a. W., dass die Gegenwart der Blutkörperchen keinen Einfluss auf den Gefrierpunkt ausübt. Dieses Resultat ist einleuchtend, wenn man überlegt, dass die Eiweissstoffe infolge ihres hohen Molekulargewichts einen verschwindend geringen osmotischen Druck ausüben und damit (praktisch) keinen Beitrag zur Gefrierpunktserniedrigung des Blutes liefern.

Ausserdem ist es aber für die Versuchstechnik derartiger Bestimmungen wichtig, dass Hamburger gleichfalls nachweisen konnte, dass der Gefrierpunkt des Blutes sich während der Verblutung nicht ändert[1])

Während Köppe angiebt, dass die Gefrierpunktserniedrigung des Serums von geronnenem und defibriniertem Blute gleich 0·570 ist, findet er die Gefrierpunktserniedrigung des Blutkörperchenbreies gleich 0·535. Nun haben aber die sehr sorgfältigen Messungen von Krönig und Fueth[2]) gezeigt, dass dieser Unterschied thatsächlich nicht vorliegt, dass im Gegenteil der Gefrierpunkt des Blutplasmas, bezw. Blutserums und Blutkörperchenbreies derselbe ist. Dieses Ergebnis ist leicht verständlich, wenn man überlegt, dass bei der innigen Mischung der Blutkörperchen mit dem Serum ein Ausgleich des osmotischen Druckes in den beiden Flüssigkeiten zu erwarten ist.

Viele andere tierische Flüssigkeiten sind in dieser Richtung untersucht worden. Die nachstehende Tabelle (S. 194) enthält einige der diesbezüglichen Daten.

Den mitgeteilten Zahlenwerten kommt nur ein relativer Wert zu, da die Flüssigkeiten von verschiedenen Individuen herrührend ermittelt wurden, und man dann stets nicht unbeträchtliche Schwankungen findet. Es sei deshalb auch eine Beobachtungsreihe mitgeteilt, welche an den Körperflüssigkeiten eines Individuums ermittelt wurde; zwischen den verschiedenen Körperflüssigkeiten (ausser dem Harn) herrscht osmotisches Gleichgewicht.

	Gefrierpunktserniedrigung
der Kuhmilch	0·570
Serum derselben Kuh	0·570
Fruchtwasser	0·575

Die ziemlich beträchtlichen Abweichungen, welche zwischen den Beobachtungen verschiedener Autoren bestehen (vgl. z. B. die Tabelle

[1]) Ibid. 1895, Heft 6. Citat nach einem Separatabdruck.

[2]) Monatsschrift für Geburtshilfe u. Gynäkologie **13**, 1—35 (1901). Citat nach einem Separatabzug.

Gefrierpunktserniedrigung.

Name des Beobachters	Harn	Milch	Speichel	Galle	Fruchtwasser	Schweiss
Dreser[1])		(Kuh-) 0·55—0·57		(Kuh) 0·54—0·56		
Korányi[2])	1·3—2·2					
Schaefer[3])	0·802 – 1·407					
Bugarszky[4])	1·187—2·111					
Claude und *Balthazard*[5])	1·3—2·2					
Brand[6])			0·10	(Mensch) 0·54—0·58		
Hamburger[7])		(Kuh-) 0·556—0·574				
Köppe[8])		(Frauen-) 0·495—0·630			(Kuh) 0·575	
Bordas und *Génin*[9])		(Kuh-) 0·44—0·56				
Veit[10])					(Mensch) 0·496	
Krönig und *Fueth*[11])					(Mensch) 0·451	
Beckmann-Jordis[12])		0·554				
Winter[13])		0·55—0·57				
Ardin-Delteil[14])						0·08—0·46

[1]) Archiv für experimentelle Pathologie u. Pharmakologie **29**, 303 (1892).
[2]) Zeitschr. f. klin. Medizin **33**, 1 (1897).
[3]) Dissertation, Giessen. [4]) Pflügers Archiv **68**, 389 (1897).
[5]) La Cryoscopie des Urines, Paris 1901.
[6]) Dissertation, Amsterdam 1901.
[7]) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene **6**, 167.
[8]) Habilitationsschrift, Giessen 1898.
[9]) Compt. rend. **123**, 425 (1896).
[10]) Zeitschr. f. Geburtshilfe u. Gynäkologie **42**, 316 (1900).
[11]) Monatsschr. f. Geburtshilfe u. Gynäkologie **13**, 1901. Citat nach einem Separatabdruck.
[12]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1895, 367.
[13]) Compt. rend. **121**, 696 (1895). [14]) Compt. rend. **131**, 844 (1900).

auf S. 192), sind wahrscheinlich auf Fehler in der Versuchstechnik, resp. in den benutzten Instrumenten zurückzuführen; wir werden darauf später noch zurückkommen, doch bemerken wir bereits an dieser Stelle, dass es wünschenswert ist, dass man derartigen Fehlern grössere Aufmerksamkeit zuwendet als bis dahin von physiologischer Seite der Fall war. Es werden ja durch die nicht unbeträchtlichen Abweichungen zwischen den erhaltenen Zahlenwerten die daraus gezogenen Schlüsse gefährdet.

Die grosse Bedeutung, welche dem Studium des osmotischen Verhaltens des Blutes sowie des Harnes in diagnostischer Richtung zukommt, ist von v. Korányi in seinen einschlägigen Arbeiten auf diesem Gebiete dargelegt worden, dem dann in kurzer Frist viele andere Forscher folgten. Durch Ermittelung des Gefrierpunktes des Blutes und des Harns ist es möglich, die Verminderung der Permeabilität der Nieren für gelöste Moleküle im allgemeinen, sowie die Störungen der Wasserausscheidung festzustellen [1]).

Im Stoffwechsel werden die grossen Eiweissmolekeln, welche in Lösung einen verschwindend kleinen osmotischen Druck ausüben, in kleinere zerlegt. Infolgedessen nimmt der Gehalt der Gewebsflüssigkeiten und des Blutes an gelösten Molekeln zu, was eine Vergrösserung der Gefrierpunktserniedrigung dieser Flüssigkeiten herbeiführt. In derselben Richtung wirkt die Wasserabgabe des Körpers infolge der Verdunstung. Es ist nun die Aufgabe der Nieren, dem Körper die überflüssigen Molekeln zu entziehen und in dieser Weise den osmotischen Druck des Blutes, sowie der übrigen Körperflüssigkeiten konstant zu erhalten.

---

[1]) Zeitschr. f. klinische Medizin **33**, 1 (1897); **34**, 1 (1898), wo sich Litteraturangabe findet; Pester med. chir. Presse **34**, Nr. 52, 1898; Ungarische medizinische Presse 1898, Nr. 13—15; Berliner klinische Wochenschrift 1899, Nr. 5; ibid. 1899, Nr. 36; Monatsberichte über die Gesamtleistungen auf dem Gebiete der Krankheiten der Harn- und Sexualapparate **4**, Nr. 1 (1899); ibid. **5**, Nr. 5 (1900): Centralblatt für die Krankheiten der Harn- und Sexualorgane **11**, 505 (1900); vgl. ferner: Róth und Richter, Berl. klin. Wochenschrift 1899, Nr. 30—31; Lindemann, Deutsches Archiv für klin. Medizin **65**, H. 1—2; Richter, Berliner klin. Wochenschr. 1900, Nr. 7; M. Senator, Deutsche med. Wochenschrift 1900, Nr. 3; Albarran, Bousquet, Bernard, IV. Session de l'association française d'urologie 1899; Claude et Balthazard, Presse médicale 1900, Nr. 14; Kümmel, 29. Kongress deutscher Chirurgen, Berlin 1900; Illyés, Sitzung der Budapester königl. Gesellschaft der Ärzte, 30. April 1900; A. v. Korányi, Diskussion daselbst; Moritz, St. Petersburger med. Wochenschrift 1900, Nr. 22; Kövesi und Róth-Schulz, Berl. klin. Wochenschrift 1900, Nr. 15; Claude et Balthazard, La Cryoscopie des Urines, Paris 1901.

Nimmt die Thätigkeit der Nieren ab, so wird die Gefrierpunktserniedrigung des Blutes steigen. Eine eintretende Niereninsufficienz wird sich demnach durch eine abnorme Grösse der Gefrierpunktserniedrigung des Blutes kund geben.

Durch zahlreiche Versuche hat v. Koranyi feststellen können, dass eine einzige gesunde Niere zur Erhaltung der normalen Gefrierpunktserniedrigung des Blutes (0·56°) ausreicht, so dass eine Zunahme derselben, etwa über 0·57—0·58° hinaus, darauf hinweist, dass beide Nieren mangelhaft funktionieren. Die Bestimmung des Gefrierpunktes des Blutes kann also für die Diagnose in derartigen Fällen von grosser Wichtigkeit sein; die soeben citierten Arbeiten enthalten zahllose Anwendungen, in der beschriebenen Richtung, auf welche hier nicht in Einzelheiten eingegangen werden kann.

Die Arbeit, welche die sekretorischen Drüsenzellen der Nieren leisten, wenn sie aus dem Blute den Harn bereiten, dessen osmotischer Druck ein viel höherer als derjenige des Blutes ist, lässt sich, wie Dreser[1]) gezeigt hat, durch Anwendung der Gesetze des osmotischen Druckes numerisch berechnen.

Die Rechnung ergiebt, dass, wenn die Niere z. B. 200 ccm Harn bildet, die dazu erforderte Arbeitsleistung 37 Meterkilogramme beträgt, d. h. dass diese Arbeit einer solchen gleich ist, welche geleistet wird, wenn ein Gewicht von 37 kg um einen Meter gehoben wird. Es handelt sich hier also um ganz beträchtliche Arbeitsleistungen.

Die Permeabilität der Blutkörperchen.

Schon seit langem beschäftigen sich die Physiologen mit der Beantwortung der Frage, inwiefern die roten Blutkörperchen für verschiedene gelöste Stoffe durchlässig sind.

Hamburger[2]), Grijns[3]), C. Eijkman[4]), Schöndorff[5]), Hedin[6]), Köppe[7]), Stewart[8]), Oker-Blom[9]) u. a. haben nach verschiedenen Methoden versucht, über diese wichtige Frage Aufschluss zu erhalten[10]).

[1]) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie **29**, 303 (1892).

[2]) Dubois-Reymonds Archiv, Physiolog. Abt. 1886, 476; ibid. 1887, 31; Zeitschr. f. Biologie **26**, 414 (1890).

[3]) Jaarverslag van het Laboratorium te Weltevreden 1894; auch Pflügers Archiv **63**, 86 (1896). [4]) Pflügers Archiv **68**, 58 (1897).

[5]) Ibid. **63**, 192 (1896). [6]) Ibid. **68**, 229 (1897); **70**, 525 (1898).

[7]) Dubois-Reymonds Archiv, Physiolog. Abt. 1895, 154; ibid. **67**, 189 (1897).

[8]) The Journal of Physiology **24**, 211 (1899).

[9]) Pflügers Archiv **81**, 167 (1900).

[10]) Vgl. auch van Rysselberghe, Bulletins de l'Académie royale de Belgique Nr. 3, 173 (1901). Citat nach Separatabdruck.

Hedins Verfahren fusst auf folgender Überlegung: Wird ein Stoff im Blutplasma gelöst, so dass ein gewisses Volum der Lösung eine bekannte Menge desselben enthält, so wird der Gefrierpunkt des Plasmas um einen gewissen Betrag erniedrigt werden. Diese Gefrierpunktserniedrigung ist in den meisten Fällen dieselbe, als wenn wir denselben Stoff zu gleicher Konzentration in Wasser gelöst hätten [1]).

Wird nun der betreffende Stoff zu derselben Konzentration wie im ersten Falle im Blut aufgelöst, dieses zentrifugiert und die Gefrierpunktserniedrigung des Blutplasmas ermittelt, so sind, wenn wir Δ_1 die Gefrierpunktserniedrigung nennen, welche die Lösung im Blut, Δ_2 diejenige, welche die Lösung im Plasma zeigt, drei Fälle möglich:

1. $\Delta_1 > \Delta_2$,
2. $\Delta_1 = \Delta_2$,
3. $\Delta_1 < \Delta_2$.

Setzen wir voraus, dass die im Blute vorhandenen Stoffe, welche Einfluss auf den Gefrierpunkt ausüben können, beim Zusetzen des betreffenden Stoffes zum Blute nicht aus dem Plasma in die Blutkörperchen oder umgekehrt wandern, sowie auch, dass beim Zugeben des Stoffes das Volum der Blutkörperchen oder die Plasmamenge unverändert bleibt, so lassen sich diese drei Fälle folgendermassen erklären.

1. Der aufgelöste Stoff ist von den Blutkörperchen gar nicht oder in geringerer Menge aufgenommen worden, als von einem gleichen Volum Plasma.

2. Derselbe hat sich über gleiche Volume Blutkörperchen und Plasma völlig gleichmässig verteilt.

3. Die Blutkörperchen haben eine grössere Menge des Stoffes aufgenommen, als das gleiche Volum Plasma.

Die betreffenden Gefrierpunktserniedrigungen wurden nun mit dem Beckmannschen Apparat bestimmt, wobei sich ergab, dass die roten Blutkörperchen für *NaCl*, *KCl*, KNO_3, $NaNO_3$, *KBr* und K_2SO_4 impermeabel oder jedenfalls nur wenig durchlässig sind.

Ammoniumsulfat und -phosphat verteilen sich, wenn man dem Blute geringe Mengen (0·05 Mol pro Liter) zusetzt, gleichmässig über die Blutkörperchen und das Plasma. Setzt man grössere Mengen zu (z. B. 0·1 Mol. pro Liter), so dringt ein Teil dieser Salze in die Blutkörperchen ein.

[1]) Diese Thatsache ist dahin zu erklären, dass die im Plasma vorhandenen Eiweissstoffe infolge ihres grossen Molekulargewichts eine äusserst geringe (praktisch keine) Gefrierpunktserniedrigung herbeiführen würden, wenn wir dieselben in reinem Wasser lösen.

verteilen sich gleichm

an, welche Grijn
Ammoniumsulfat sind
: während ersterer fi
permeabel sind, findet letz

mittels der Leitfähigkeitsmet
des gelösten Stoffes in
schen Leitvermögens des Bl
die Leitfähigkeit des Blutes
im Serum gelöst sind; die
leitende Teilchen, welche in
selben nun bei der Bestimm
der elektrische Strom en
sie den Widerstand, aber
Stromleitung[2]). Elektrolyte, we
resp. in dieselben aus dem Se
Einfluss auf die Leitfähigkeit

ein Stoff gelöst, dessen Verhalten
untersuchen wollen, so kann man d
des der Lösung und Vergleich desse
Lösung besitzen müsste, falls der ge
sprechen eindringt, ermitteln, ob die l
undurchlässig für den betreffenden Stoff
infolgedessen eine gewisse Menge des
entzogen, und dementsprechend wird die
verändert werden.

Oker-Blom führten auf dasselbe Resu
Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung

besonders in Hinsicht auf die Vorsichtsmassre
einwurfsfreier Gefrierpunktsbestimmung zu neh

Overton, Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellsch
und Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 189 (1897).
Pflügers Archiv **79**, 111 u. 510 (1900); E. Cohen, Zei
1899).

Untersuchungen über den osmotischen Druck zwischen Mutter und Kind,

welche zuerst von Veit[1]), sodann von Krönig und Fueth[2]) in letzter Zeit ausgeführt worden sind, und welche für die Physiologie des Stoffwechsels zwischen Mutter und Kind eine hohe Bedeutung erhalten können.

Veit hatte mittels Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung des mütterlichen und fötalen Blutes gefunden, dass der osmotische Druck des letzteren denjenigen des ersteren übertraf. Als Mittel fand er für das fötale Blut die Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0{\cdot}579$, für das mütterliche Blut $\Delta' = 0{\cdot}551$.

Nun wissen wir (vgl. S. 127), dass einer Gefrierpunktserniedrigung von einem Tausendstelgrad ein osmotischer Druck von 0·012 Atmosphären entspricht. Der Überdruck des fötalen Blutes beträgt somit nach Veits Messungen (579 — 551) 0·012 Atm. = 0·336 Atm. = 255 mm Quecksilber.

Da es schwer verständlich ist, wie die so zarte Chorionmembran, welche Mutter und Fötus trennt, einem derartigen Drucke Widerstand zu leisten im stande wäre, so haben Krönig und Fueth, da sie das von Veit erhaltene Resultat in Zweifel zogen, derartige Messungen wiederholt, und zwar nachdem sie der Versuchstechnik der Gefrierpunktsbestimmungen ihre besondere Aufmerksamkeit zugewandt hatten.

Dabei stellte sich heraus (wie es übrigens kaum anders zu erwarten war!), dass auch sehr sorgfältig gearbeiteten Thermometern gewisse Teilungsfehler anhaften können, welche, wenn man deren Betrag nicht durch besonders dazu angestellte Versuche ermittelt, die Genauigkeit der Gefrierpunktsbestimmungen sehr illusorisch machen. „Wir haben aber auf diese Differenz von ca. 9 Tausendstel eines Grades bei — 0·5° zwischen unseren beiden Thermometern absichtlich deshalb so genau hingewiesen, um zu zeigen, dass auch bei vorzüglich arbeitenden Messinstrumenten Teilungsfehler innerhalb $^1/_{100}$ eines Grades vorkommen können, wodurch vielleicht manche Differenz in den Gefrierpunktsbestimmungen des Blutes bei verschiedenen Untersuchern ihre Erklärung findet. Gerade in den von Medizinern bisher ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen vermissen wir gewöhnlich eine Angabe darüber meist vollständig, wie gross einmal der mittlere Fehler des Mittelwertes ist, und weiter, mit welchen Teilungsfehlern das Instrument behaftet war."

---

[1]) Zeitschr. f. Geburtshilfe u. Gynäkologie **42**, 316 (1900).
[2]) Monatsschr. f. Geburtshilfe u. Gynäkologie **13**, 1 (1901).

Überblicken wir das von Krönig und Fueth gesammelte Material, so ergiebt sich, dass die Gefrierpunktserniedrigung des fötalen Blutes und diejenige des mütterlichen Blutes gleich sind, dass also (am Ende der Austreibungsperiode der Geburt) mütterliches und kindliches Blut sich im osmotischen Gleichgewicht befinden.

In Übereinstimmung mit Veit fanden auch diese Autoren, dass das Fruchtwasser einen geringeren osmotischen Druck als das mütterliche (resp. fötale) Blut besitzt.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die chemische Analyse der betreffenden Flüssigkeiten uns keinen Aufschluss über die osmotischen Verhältnisse geben kann. Krüger[1]) und Scherenziss[2]) haben gewichtsanalytische Bestimmungen des veraschten Blutes gemacht; bei der Veraschung werden aber viele der im Blute vorhandenen organischen Substanzen, welche sich infolge ihres hohen Molekulargewichts praktisch nicht an der Erzeugung des osmotischen Druckes beteiligen, in Salze übergeführt. Wenn wir nun auch diese Salze bestimmen, so können wir nichts aussagen über die Stoffe, welchen sie (im ursprünglichen Blute) entstammen.

---

[1]) Untersuchungen über das fötale Blut im Momente der Geburt, Dissertation, Dorpat, 1886.

[2]) Untersuchungen über das fötale Blut im Momente der Geburt, Dissertation, Dorpat, 1888.

Fünfzehnter Vortrag.

Anwendungen. (Fortsetzung.)

Die osmotische Analyse.

Die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung, somit ebenfalls diejenige irgend welcher tierischen Flüssigkeit (z. B. Blutserum, Harn) hängt nur von der Anzahl Molekeln ab, welche sich in einem bestimmten Volum derselben befinden, wobei man indes darauf zu achten hat, dass, falls auch Elektrolyte in Lösung sind, die Ionen derselben als selbständige Molekeln in Rechnung zu ziehen sind (vgl. S. 139).

Handelt es sich nun darum, mittels Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung die Anzahl Mole, welche sich in einem Liter einer derartigen (wässerigen) Flüssigkeit befinden, festzustellen, so ermitteln wir erst das spezifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit. Es sei dasselbe gleich S, dann ist das Gewicht von 1 Liter $1000\,S$ Gramme. Ist das Gewicht der in Lösung befindlichen Stoffe (d. i. also die Summe der vorhandenen Nichtelektrolyte und Elektrolyte) gleich p Gramme, so ist das Gewicht des Wassers, welches sich in den $1000\,S$ Grammen Flüssigkeit befindet, $(1000\,S - p)$ Gramm.

Wir bestimmen jetzt die Gefrierpunktserniedrigung der Flüssigkeit und finden dafür z. B. Δ^0. Befände sich ein Mol in 100 g Wasser aufgelöst, so würde (nach S. 123) die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung $18{\cdot}6^0$ betragen. Da nun aber die Gefrierpunktserniedrigung Δ^0 ist, sind in 100 g Wasser $\frac{\Delta}{18{\cdot}6}$ Mole gelösten Stoffes, also in $(1000\,S - p)$ Gramm Wasser $\frac{1000\,S - p}{100} \cdot \frac{\Delta}{18{\cdot}6}$ Mole vorhanden.

Wir wollen nun auf Hamburgers Vorschlag[1]) die Anzahl Mole (d. h. die Anzahl Grammmolekeln + Grammionen, somit aller Teilchen, welche sich am Zustandekommen des osmotischen Druckes beteiligen)

[1]) Privatmitteilung.

im Liter die osmotische Konzentration der betreffenden physiologischen Flüssigkeit nennen und dieselbe durch das Symbol C_o vorstellen. Sodann ist:

$$C_o = \frac{1000\,S - p}{100} \cdot \frac{\Delta}{18{\cdot}6}.$$

Ist die Flüssigkeit wenig konzentriert, d. h. hat p einen kleinen Wert, so wird das spezifische Gewicht derselben nicht viel von Eins verschieden sein, und wir können dann schreiben:

$$C_o = \frac{1000}{100} \cdot \frac{\Delta}{18{\cdot}6} = \frac{\Delta}{1{\cdot}86}.$$

Wir finden dann die osmotische Konzentration der Flüssigkeit, indem wir die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung durch 1·86 dividieren.

Wir können nun die osmotische Konzentration als die Summe zweier anderer Werte auffassen; betrachten wir z. B. das Blutserum, so trägt jeder der gelösten Bestandteile desselben zum Zustandekommen des osmotischen Druckes bei. Die Bestandteile sind Nichtelektrolyte und Elektrolyte. Nennen wir die Konzentration der Nichtelektrolyte C_{ne}, diejenige der Elektrolyte C_e, so ist:

$$C_o = C_{ne} + C_e.$$

Es erhebt sich nun die Frage: wie lässt sich jeder dieser Summanden in einem bestimmten Falle ermitteln?

Bugarszky und Tangl[1]) haben solches für das Blutserum gethan: sie haben eine osmotische Analyse dieser Flüssigkeit ausgeführt.

Die Elektrolyte, welche im Serum vorhanden sind, sind der Hauptsache nach anorganische Salze, und zwar $NaCl$ und Na_2CO_3. Der Gehalt an Hydroxylionen, welche dem Blute seine alkalische Reaktion geben, ist wahrscheinlich zum grössten Teil der hydrolytischen Spaltung des darin vorhandenen Natriumkarbonats zuzuschreiben, welche nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3$$

stattfindet.

Die Untersuchungen von Shields[2]) haben nämlich ergeben, dass das kohlensaure Natrium in der Konzentration, in welcher es im Blute vorkommt, etwa zu 7 % in der oben angegebenen Weise hydrolytisch dissociiert ist.

Die Konzentration der organischen Salze (welche gleichfalls Elektrolyte sind) ist im Vergleich zu derjenigen der anorganischen eine so

[1]) Pflügers Archiv **72**, 51 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 167 (1893).

geringe, dass wir die elektrolytische Leitfähigkeit des Serums als ein Mass der Konzentration der anorganischen Molekeln betrachten können.

Jedenfalls ist aus Gründen, welche wir bereits früher kennen gelernt haben (vgl. S. 191 u. 200), die Leitfähigkeit ein geeigneteres Mass zur Beurteilung der Anzahl der anorganischen Molekeln als der Aschegehalt des Serums.

Würden wir nun ohne weiteres aus der elektrischen Leitfähigkeit des Serums auf die Konzentration der darin vorhandenen Elektrolyte schliessen, so würden wir einen Fehler machen. Es sind ja in dieser Flüssigkeit auch Eiweissstoffe in gelöstem Zustande vorhanden, und diese setzen die Leitfähigkeit des Elektrolyten herab. Besonders dazu angestellte Versuche haben nun gezeigt, dass ein Zusatz von 1 g dieser Eiweissstoffe zu den betreffenden Elektrolyten, welche sich in 100 ccm des Serums befinden, die Leitfähigkeit um etwa 2·5 % vermindern.

Zieht man dieses Ergebnis in Rechnung, so lässt sich aus der in dieser Weise korrigierten gemessenen Leitfähigkeit ($\varkappa_s$) des reinen Serums die Konzentration der darin vorhandenen Elektrolyte folgendermassen ermitteln.

Man bestimmt auf titrimetrischem Wege den Chlorgehalt des Serums. Da der Natriumgehalt des Serums ein viel grösserer ist, als die Menge des Natriums, welche mit dem in dieser Weise bestimmten Chlor äquivalent ist, so bringen wir letzteres als Chlornatrium in Rechnung.

Nun berechnen wir aus Kohlrauschs Messungen, welcher das Leitvermögen von Chlornatriumlösungen verschiedener Konzentration bestimmt hat, wie gross die Leitfähigkeit ($\varkappa_{NaCl}$) einer Chlornatriumlösung ist, welche dieselbe Konzentration besitzt, wie das Serum. Zieht man diesen Wert von der gefundenen Leitfähigkeit des Serums ($\varkappa_s$) ab, so ergiebt sich das Leitvermögen ($\varkappa_s - \varkappa_{NaCl}$) der Elektrolyte, welche ausser dem Chlornatrium im Serum vorhanden sind, d. i. also der Hauptsache nach das Leitvermögen des Natriumkarbonats ($\varkappa_{Na_2CO_3}$).

Unter Zugrundelegung der Messungen von Kohlrausch berechnet man nun wieder die Konzentration einer Na_2CO_3-Lösung, welche dieselbe Leitfähigkeit ($\varkappa_s - \varkappa_{NaCl}$) besitzt.

Da bei der Bestimmung der osmotischen Konzentration (C_0) sowohl die ungespaltenen Molekeln $NaCl$ und Na_2CO_3 wie auch die Ionen dieser Stoffe sich an der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung beteiligt haben, so haben wir auch zu untersuchen, in welchem Grade das Chlornatrium und Natriumkarbonat bei der gefundenen Konzentration dissociiert sind; es hängt ja von dem Dissociationsgrade dieser Stoffe

ab, wie viel Molekeln + Ionen in der Lösung, deren Gefrierpunktserniedrigung bestimmt wurde, vorhanden waren.

Ist a die Anzahl Mole $NaCl$ in einem bestimmten Volum, falls keine Dissociation stattfindet, und ist b die Anzahl der Molekeln (+ Ionen), nachdem dieselbe eingetreten ist, so ist (vgl. S. 141):

$$b = i \times a.$$

Da nun: $i = 1 + (k - 1)\alpha,$

ist: $b = \{1 + (k - 1)\alpha\}\, a.$

Nun ist k für $NaCl$ gleich 2, also $b_{NaCl} = a(1 + \alpha)$.

Für Na_2CO_3 ist k gleich 3, also $b_{Na_2CO_3} = a(1 + 2\alpha)$.

Die Werte von α wird man in bekannter Weise (vgl. S. 149) aus der gefundenen elektrischen Leitfähigkeit der $NaCl$- (resp. Na_2CO_3-) Lösungen berechnen.

In der beschriebenen Weise wurde gefunden für das Serum des Pferdes:

1. $NaCl$-Gehalt 0,086 g-Äquivalente pro Liter.
2. Dissociationsgrad α einer $NaCl$-Lösung dieser Konzentration $\alpha = 0{\cdot}841$.
3. Es sind also als Molekeln + Ionen vorhanden:
   $0{\cdot}086\ \{1 + (2 - 1)\ 0{\cdot}841\} = \mathbf{0{\cdot}158}$ Mole pro Liter.
4. $\varkappa_s$ bei $18^0 = 0{\cdot}0125$.
5. $\varkappa_{NaCl}$ nach Kohlrausch gleich 0·00796.
6. $\varkappa_s - \varkappa_{NaCl} = 0{\cdot}0125 - 0{\cdot}00796 = 0{\cdot}00458$.
7. Nach Kohlrausch entspricht diese Leitfähigkeit derjenigen einer Na_2CO_3-Lösung, welche 0·0298 Mol pro Liter enthält.
8. Der Dissociationsgrad dieser Lösung ist 0·692.
9. Es sind somit als Molekeln + Ionen vorhanden:
   $0{\cdot}0298\ \{1 + (3 - 1)\ 0{\cdot}692\} = \mathbf{0{\cdot}071}$ Mol pro Liter.
10. Die Konzentration der Elektrolyte des Serums beträgt also:
    $C_e = \mathbf{0{\cdot}158} + \mathbf{0{\cdot}071} = \mathbf{0{\cdot}229}$ Mole pro Liter.

Die osmotische Konzentration des Serums C_o berechnet sich nach der Gleichung (vgl. S. 202):

$$C_o = \frac{\Delta}{1{\cdot}86}.$$

Die Gefrierpunktserniedrigung wurde zu 0·527 gefunden, also ist:

$$C_o = \frac{0{\cdot}527}{1{\cdot}86} = \mathbf{0{\cdot}283}$$ Mole pro Liter.

Da nun: $C_e = \mathbf{0{\cdot}229}$ „ „ „ ist,

ist: $C_{ne} = C_o - C_e = \mathbf{0{\cdot}056}$ Mole pro Liter.

Diese Nichtelektrolyte des Serums sind die nicht dissociierten organischen Verbindungen, welche darin gelöst sind; nun ist aber nur ein sehr geringer Teil der im Serum vorhandenen organischen Stoffe dissociierbar, und zwar sind dieses die darin gelösten organischen Salze, welche nur in geringer Menge vorhanden sind. Wir können also die Konzentration von 0·056 Mole pro Liter als die Konzentration der organischen Molekeln betrachten.

In der oben beschriebenen Weise fanden nun Bugarszky und Tangl:

Serumarten	Spezifisches Gewicht bei 18°	Osmotische Konzentration C_o	Konzentration der Elektrolyte C_e	Konzentration der Nichtelektrolyte C_{ne}
Pferd	1·0277	0·302	0·233	0·069
Hund	1·0240	0·323	0·239	0·084
Rind	1·0266	0·330	0·242	0·088
Schwein	1·0309	0·332	0·244	0·088
Schaf	1·0271	0·334	0·256	0·078
Katze	1·0273	0·342	0·264	0·078

Auf viele der interessanten Folgerungen, welche sich diesem Material entnehmen lassen, kann ich hier nicht weiter eingehen; auf zwei derselben sei indes nachdrücklich hingewiesen:

1. Das spezifische Gewicht giebt uns keinen Einblick in die osmotische Konzentration des Serums.

Auch für den Harn gilt diese Bemerkung. Überlegt man, dass das mittlere spezifische Gewicht des Rinderserums 1·0266 beträgt (bei 18°), dasjenige des Pferdeserums 1·0277, und dass dessen ungeachtet ersteres eine höhere osmotische Konzentration (0·330 Mole pro Liter) als letzteres (0·302) besitzt, so leuchtet die Richtigkeit dieses Schlusses sofort ein.

2. Der Aschengehalt ist kein richtiges Mass für die osmotische Konzentration der im Serum vorhandenen Elektrolyte. Die Gründe hierfür haben wir bereits früher auseinandergesetzt.

Nur durch zweckmässige Verbindung der beschriebenen physikalisch-chemischen Methoden mit der chemischen Analyse ist im allgemeinen ein Einblick in die osmotischen Verhältnisse tierischer Flüssigkeiten zu erhalten.

Bei unseren Betrachtungen über die Desinfektionslehre (vgl. S. 168) haben wir bereits die

Giftwirkungen

verschiedener chemischer Agenzien auf Bakterien erörtert. Wir wollen uns jetzt mehr im allgemeinen mit derartigen Wirkungen beschäftigen.

Die ersten systematischen Untersuchungen auf diesem Gebiete gehen in das Jahr 1896 zurück, als Kahlenberg und True[1]), sowie Heald[2]) die Giftwirkung der verdünnten Lösungen verschiedener Salze, Basen und Säuren auf den Pflanzenorganismus studierten und diese vom Standpunkte der elektrolytischen Dissociationstheorie zu erklären versuchten.

Zu diesem Zwecke wurden 2—4 cm lange Keimlinge von Lupinus albus L., Pisum sativum, Zea Mais, bezw. Cucurbita Pepo in die betreffenden Lösungen gebracht und die Konzentration letzterer bestimmt, bei welcher die Pflänzchen abzusterben begannen, resp. sich noch weiter entwickelten.

So wurde z. B. bei den Versuchen mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gefunden, dass die Giftwirkung dieser Stoffe dieselbe war: befand sich in 3200 Litern der Lösung ein Grammäquivalent, so gingen die Pflanzen darin zu Grunde, während dieselben in Lösungen, welche ein Grammäquivalent pro 6400 Liter enthielten, am Leben blieben.

Da in den untersuchten Lösungen infolge der grossen Verdünnung der gelösten Stoffe nur die Ionen derselben vorhanden sind, also in den genannten Fällen Wasserstoff- und Chlorionen, Wasserstoff- und Bromionen, Wasserstoff- und NO_3-Ionen, Wasserstoff- und SO_4-Ionen, und die betreffenden Anionen (Cl, Br, NO_3, SO_4) ungiftig sind, da die Natriumsalze der genannten Säuren in derselben Verdünnung keine Giftwirkung zeigen (vgl. S. 188), so schliessen Kahlenberg und True sowie Heald aus ihren Versuchen, dass die beobachtete Giftwirkung den Wasserstoffionen zuzuschreiben ist.

Obgleich nun diese Schlussfolgerung wohl prinzipiell richtig ist, hat Jacques Loeb doch einige wichtige Bedenken gegen die beschriebenen Versuche vorgebracht[3]), indem er darauf hinwies, dass die Grenze der Giftwirkung nicht scharf genug bestimmt worden ist.

Nehmen wir an, jemand behaupte, dass die betreffenden Säuren, welche bei einer Verdünnung von 1 Grammäquivalent in 3200 Litern wohl giftig sind, indes bei einer Konzentration von 1 Grammäquivalent in 6400 Litern keine Giftwirkung besitzen, nicht nach der Zahl der

---

[1]) Botanical Gazette **22,** 81 (1896); vgl. auch True und Hunkle: Über die Wirkung der Phenole auf Lupinus albus, Botanisches Centralblatt **76,** 289. 321. 361. 391 (1898).

[2]) Ibid. **22,** 125 (1896); vgl. auch Stevens, ibid. **26,** 377 (1898) und Guéguen, Bulletin Soc. mycol. de France **15,** 138 (1899).

[3]) Pflügers Archiv, **69,** 1 (1897).

Wasserstoffionen wirkten, sondern nach dem Prozentgehalt an Säure, so liesse sich dieser Einwand aus den Zahlen von Kahlenberg und True oder Heald nicht widerlegen. Hierzu kommt noch, dass sich der Zeitpunkt, in welchem das Wachstum der Keimlinge aufhört, nicht sehr scharf bestimmen lässt, besonders aber dann, wenn die Versuche über Nacht fortgesetzt werden [1]).

Jacques Loeb hat nun seinerseits die physiologische Wirkung der Ionen verschiedenartiger Elektrolyte studiert [2]) und wählte dazu eine Reaktion, welche ihn in den Stand setzte, den Effekt der betreffenden Wirkung genau zu ermitteln: die Zunahme des Wassergehalts des Musculus gastrocnemius des Frosches.

Loeb hatte nämlich beobachtet, dass dieser Muskel in einer 0·12-normalen Chlornatriumlösung (= 0·7 %) unverändert bleibt, während durch Zusatz einer Spur Säure oder Base zu dieser Lösung das Gewicht desselben (infolge einer Wasseraufnahme) zunimmt.

Es ergab sich nun, dass in $^1/_{10}$-norm. Chlornatriumlösungen, welche 1 Grammäquivalent HNO_3, HCl oder H_2SO_4 pro 210 Liter enthielten, der Muskel folgende Gewichtszunahmen aufwies, nachdem derselbe jedesmal während einer Stunde in der betreffenden Lösung eingetaucht gewesen war.

	I	II	III	IV	V	Mittel
HNO_3	8·6%	7·6%	7·3%	7·6%	8%	7·8%
HCl	8·2	7·8	7·6	7·6	7·6	7·7
H_2SO_4	8·4	6·7	7·9	7·9	9·6	8·1

Wir ersehen aus dieser Tabelle, dass Lösungen der genannten Säuren, welche dieselbe Anzahl Grammäquivalente in demselben Volum enthalten, dieselbe physiologische Wirkung ausüben.

Gilt es nun zu untersuchen, in wiefern diese Wirkung den Wasserstoffionen zuzuschreiben ist, so haben wir zu ermitteln, wieviel der vorhandenen Säuremolekeln in ihre Ionen zerfallen sind. Durch Leitfähig-

---

[1]) Vergleicht man die von Kahlenberg und True, sowie von Heald gefundenen Grenzen mit denjenigen, welche wir früher in Nägelis Versuchen (vgl. S. 31) kennen gelernt haben, so liegen solch bedeutende Unterschiede vor, dass dieselben wohl schwerlich auf die grössere Empfindlichkeit der benutzten Versuchsobjekte (Spirogyrenzellen) zurückgeführt werden können. Eine Nachprüfung der obwaltenden Verhältnisse erscheint deshalb sehr erwünscht; vgl. auch die Untersuchungen auf diesem Gebiete von Ch. Richet, Archives de Physiologie **10**, 145 u. 366 (1882); Fischer, Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankheiten **25**, 102 (1897); Coupin, Compt. rend. **130**, 791. 864 (1900); Devaux, ibid. **132**, 719 (1901).

[2]) Pflügers Archiv **69**, 1 (1897); **71**, 457 (1898).

keitsbestimmung (vgl. S. 142 ff.) wurde der Dissociationsgrad der Säuren in der angewandten Verdünnung bestimmt, wobei sich ergab, dass für:

HNO_3 (25°) $\alpha = 0{\cdot}96$
HCl (25°) $\alpha = 0{\cdot}95$
H_2SO_4 (18°) $\alpha = 0{\cdot}8$ [1])

betrug. Im Falle der Salpetersäure sind also 95 % der vorhandenen Salpetersäuremolekeln in ihre Ionen zerfallen, während nur 5 % als undissociierte Molekeln in der Lösung vorhanden sind. Wir dürfen also schliessen, dass die Wirkung der Salpetersäure in der benutzten Verdünnung der Hauptsache nach eine Ionenwirkung ist. Gleichartige Überlegungen, wie wir bereits auf S. 188 angestellt haben, führen nun zu dem Schluss, dass es die Wasserstoffionen sind, welche die beschriebene physiologische Wirkung, Wasseraufnahme des Muskels, hervorbringen.

Lösungen der sauern Salze $KHSO_4$ und $NaHSO_4$ zeigten eine ebensolche Wirkung dem Musc. gastrocnemius gegenüber; die physiologische Wirkung ist auch hier die gleiche, wenn im gleichen Volum der Lösung dieselbe Anzahl Wasserstoffionen vorhanden ist.

Auch in Lösungen von Basen wurden von Loeb diese Erscheinungen beobachtet, und es gelang ihm nachzuweisen, dass es in diesem Falle die Hydroxylionen sind, welche die Wasseraufnahme des Muskels herbeiführen.

Zur Erklärung der beobachteten Wasseraufnahme des Muskels unter der Einwirkung von Wasserstoff-, resp. Hydroxylionen macht Loeb die Annahme, dass die Wasserstoff(resp. Hydroxyl)ionen, welche in den Muskel eindringen, eine Spaltung der dort vorhandenen Eiweissstoffe hervorrufen. Da infolgedessen aus grösseren Molekeln mehrere kleinere entstehen, nimmt der osmotische Druck in der Flüssigkeit, welche sich im Muskel befindet, zu, und der Umgebung (d. h. der Lösung, welche den Muskel umspült) wird dementsprechend Wasser entzogen, das in den Muskel eindringt und die beobachtete Gewichtszunahme desselben bedingt.

Bei der Behandlung des Geschmackes verdünnter Lösungen haben wir gesehen, dass das Verhalten der Essigsäure von demjenigen starker Säuren abweicht, indem keine Proportionalität zwischen dem sauern Geschmack dieser Säure und der Konzentration der Wasserstoffionen besteht (vgl. S. 189).

Sehr bemerkenswert ist nun die Thatsache, dass gleichfalls bei der Wasseraufnahme des Musc. gastrocnemius die Essigsäure, Milchsäure und

[1]) Diese Zahl ist unsicher.

Äpfelsäure stärker wirken, als der Konzentration der Wasserstoffionen entspricht.

Auch hier steht eine Erklärung noch aus.

Zum Schlusse möchte ich noch einiges über Maillards[1]) Studien auf diesem Gebiete mitteilen, da dieselben die Sachlage der ganzen Frage in diesem Augenblicke am besten zu beurteilen gestatten, und man aus dessen Untersuchungen ersehen kann, welcher Weg wohl am sichersten zum Ziele führen wird.

Nach Maillard haftet sämtlichen bis dahin ausgeführten Versuchen der Fehler an, dass die osmotischen Erscheinungen, welche bei denselben eine Rolle spielen, unberücksichtigt geblieben sind.

Betrachten wir die nachstehende Tabelle, welche den Messungen Paul und Krönigs (vgl. S. 171) über die desinfizierende Wirkung von Sublimatlösungen entnommen ist, näher, so ergiebt sich, dass der Einfluss des Chlornatriumzusatzes auf die Giftwirkung des Sublimats, welche in der ersten Kolumne sehr deutlich zu Tage tritt, in der zweiten bedeutend abgeschwächt ist.

	Verdünnung 16 Liter Zeit 12 Minuten	Verdünnung 256 Liter Zeit 30 Minuten
$HgCl_2$	0 Kolonien	10 Kolonien
$HgCl_2 + 2\,NaCl$	3 „	13 „
$HgCl_2 + 10\,NaCl$	469 „	16 „

Nun ist aber in den Versuchen, auf welche die zweite Kolumne sich bezieht, nicht nur die Konzentration des Sublimats eine geringere als in der ersten Versuchsreihe, sondern die Zeit, während welcher die betreffenden Lösungen eingewirkt haben, ist eine viel grössere. Es ist also möglich, dass die Giftwirkung sowohl eine Funktion der Konzentration des Sublimats, wie der Zeit der Einwirkung ist.

Ist letztere nicht lang genug gewesen, so können die Sublimatmolekeln (resp. die Quecksilberionen) nicht in das Innere des tierischen (resp. pflanzlichen) Organismus hineindiffundieren und somit auch nicht ihre Giftwirkung dort äussern. Eine richtige Beurteilung dieser Wirkung kann also erst dann stattfinden, wenn man den zu untersuchenden Stoffen die Zeit lässt, durch Diffusion in den Organismus

[1]) Bulletin de la Soc. chimique de Paris, **21**, 16 (1899); Compt. rend. de la Soc. de Biologie, 4. Janvier 1899; Journal de Physiologie et de Pathologie générale. Juillet 1899, Cit. nach Separatabdruck; siehe auch: Guéguen, Bulletin Soc. mycolog. de France **14**, 201 (1898); ibid. **15**, 15 (1899); Trabut, Bulletin Soc. botan. de France **42**, 33 (1895). J. F. Clark, Journal of physical Chemistry **5**, 289 (1901).

einzudringen, und ihre Giftwirkung erst dann misst, wenn osmotisches Gleichgewicht eingetreten ist.

Paul hatte bereits vermutet, dass auch die Diffusionsgeschwindigkeit bei der desinfizierenden Wirkung verschiedener chemischer Agenzien eine Rolle spielt, denn auf dessen Veranlassung hatte Eckardt[1]) die Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Desinfektionsmittel untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass zwischen dieser Geschwindigkeit und der Giftwirkung, welche sie gewissen Bakterien gegenüber zeigen, ein gewisser Parallelismus besteht[2]).

Maillards Untersuchungen fussen auf diesen Betrachtungen und haben den Zweck, die Giftigkeit des Kupfersulfats für Penicillium glaucum kennen zu lernen.

Die Kulturen des Pilzes wurden in Glaskolben gebracht, welche sich in einem Thermostaten bei 18° (Temperaturschwankung etwa 1°) befanden.

Es wurden nun verschieden konzentrierte Kupfersulfatlösungen eingetragen, denen die nötigen Nährstoffe zugesetzt waren. Die Entwickelung der Pilze fand während etwa fünf Wochen statt, in welcher Zeit das osmotische Gleichgewicht zwischen den Flüssigkeiten innerhalb und ausserhalb der organischen Zellen sich einstellt.

Sodann wurden die Flocken, welche sich in der Flüssigkeit gebildet hatten, durch Filtration von derselben getrennt, getrocknet und gewogen. Die nachstehende Tabelle zeigt, wie das Gewicht der Kulturen mit der Konzentration der Kupferionen, welche sich aus der Leitfähigkeit der betreffenden Lösungen bestimmen lässt, zusammenhängt.

Anzahl Grammionen Kupfer	Gewicht der Kulturen
0·0803	0·0166
0·0647	0·0442
0·0554	0·0505
0·0329	0·0649

Je nachdem in demselben Volum die Zahl der Kupferionen grösser ist, ist das Gewicht der Kulturen ein geringeres, d. h. in demselben Masse steigt die Giftwirkung der betreffenden Lösung.

---

[1]) Über die Diffusion und ihre Beziehung zur Giftwirkung: Inauguraldissertation, Leipzig 1898.

[2]) Auch in den Untersuchungen von Kahlenberg und Austin über die Wirkung der Natriumsalze auf Lupinus albus (Journal of physical Chemistry 4, 553 (1900), sowie in denjenigen von Kahlenberg und Mehl (ibid. 5, 113. 1901) ist die Rolle der Diffusion nicht in Betracht gezogen worden.

Wurde in einer bestimmten Lösung der Dissociationsgrad des vorhandenen Kupfersulfats durch Zusatz eines Salzes mit gleichwertigem Ion [z. B. $(NH_4)_2SO_4$ oder Na_2SO_4] zurückgedrängt, so trat eine Herabsetzung der Giftigkeit der Kupfersulfatlösung ein, ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme, dass die Giftwirkung dieser Lösung der Gegenwart freier Kupferionen zuzuschreiben ist.

Wie verwickelt die Verhältnisse liegen, und wie wenig man in diesem Augenblicke schon sagen kann, dass die Theorie der elektrolytischen Dissociation zur Erklärung derselben ausreiche, zeigt wohl die Thatsache, dass nach den interessanten Studien von J. F. Clark die Giftwirkung vieler Säuren (manchen Pflanzenorganismen gegenüber) herabgesetzt wird, wenn ihre Dissociation zunimmt[1]).

[1]) Journal of physical Chemistry **3**, 263 (1899); Botan. Gazette **28**, 289, 378 (1899), wo sich auch Litteraturangabe findet. Vgl. auch True, ibid. **26**, 407 (1898). American Journal of Science (4) **9**, 183 (1900).

Sechzehnter Vortrag.

Elektromotorische Wirkungen.

Taucht man einen Kupferstab in eine Kupfersulfatlösung ein, welche sich in einer Thonzelle befindet, und setzt man diese in eine Zinksulfatlösung, in welcher sich ein Zinkstab befindet, so bildet das in dieser Weise entstandene System, wie Ihnen bekannt sein dürfte, ein galvanisches Element (Daniell-Element).

Bringen wir ferner das Zink mit dem Kupfer mittels eines Metalldrahtes in Verbindung, so entsteht in demselben ein elektrischer Strom, dessen Existenz wir nachweisen können, indem wir ihn in geeigneter Weise auf eine Magnetnadel wirken lassen, welche infolgedessen eine Ablenkung erleiden wird.

Es dürfte Ihnen ferner aus der Physik bekannt sein, dass man die Ursache des Entstehens des elektrischen Stromes der sog. elektromotorischen Kraft des Elements zuschreibt.

Die Frage, wie diese zustandekommt, hat schon Volta zu beantworten versucht[1]). Er glaubte, dass die elektromotorische Kraft ihren Sitz habe an der Berührungsstelle der beiden Metalle (im Daniell-Element also dort, wo das Kupfer und Zink miteinander in Kontakt sind). Andere dagegen meinten, dass die Berührung der beiden Flüssigkeiten (im Daniell-Element die Kupersulfat- und Zinksulfatlösung) die Ursache der elektromotorischen Kraft sei, wieder andere glaubten, das Entstehen derselben dem Kontakt zwischen den Metallen und den Lösungen der Elektrolyten, welche sich im Elemente befinden, zuschreiben zu müssen.

Wir verdanken nun Nernst[2]) eine Theorie der galvanischen Elemente, welche auf den Theorien des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Dissociation fusst, und welche nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ die Erscheinungen auf diesem Gebiete erklärt.

---

[1]) Siehe u. a. Ostwald, Geschichte der Elektrochemie, Leipzig 1896.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 129 (1889).

Ehe wir uns indes dieser Theorie zuwenden, wollen wir das Masssystem, welches gegenwärtig allgemein in der Praxis benutzt wird, näher erörtern, da auch hinsichtlich der ausgedehnten Anwendungen des elektrischen Stromes im täglichen Leben eine genauere Kenntnis desselben sehr erwünscht sein dürfte [1]).

Bekanntlich nennt man den Widerstand (R) eines Leiters das Verhältnis zwischen der elektromotorischen Kraft (Spannung, Potentialdifferenz) (E) und der Elektrizitätsmenge, welche in der Zeiteinheit infolge dieser Spannung durch den Leiter getrieben wird (Stromstärke). Nennen wir letztere i, so ist also:

$$R = \frac{E}{i} \tag{1}$$

oder:

$$E = iR. \tag{2}$$

Dieser Ausdruck stellt das Ihnen bekannte Ohmsche Gesetz vor. Als Einheit des Widerstandes hat man den Widerstand gewählt, welchen eine 106,3 cm lange Quecksilbersäule bei 0° besitzt, deren Durchschnitt 1 qmm beträgt. Diese Widerstandseinheit heisst ein Ohm (Ω). Die Einheit der elektromotorischen Kraft ist derart gewählt worden, dass das Weston-Normalelement, welches wir sogleich kennen lernen werden, bei 15° eine elektromotorische Kraft 1·0187 Einheiten besitzt: diese Einheit der elektromotorischen Kraft nennt man ein Volt.

Aus der Gleichung (1) ergiebt sich:

$$i = \frac{E}{R}.$$

Setzen wir hierin:

$$E = 1 \quad \text{und} \quad R = 1,$$

so ist $i = 1$. Die Einheit der Elektrizitätsmenge ist diejenige Menge, welche in der Zeiteinheit (1 Sekunde) durch den Durchschnitt eines Leiters strömt, an dessen Enden ein Potentialunterschied von 1 Volt herrscht, und dessen Widerstand 1 Ohm beträgt. Man nennt die Einheit der Elektrizitätsmenge ein Coulomb und die Stromstärke, welcher diese Menge entspricht, ein Ampère.

Strömt also durch einen Leiter pro Sekunde die Elektrizitätsmenge 0·5 Coulomb, so beträgt die Stromstärke in diesem Leiter 0·5 Ampère.

Wir haben früher (vgl. S. 149) bereits darauf hingewiesen, dass Faradays Untersuchungen [2]) ergeben hatten, dass die Bewegung der

[1]) Vgl. auch F. Kohlrausch, Die Energie oder Arbeit, Leipzig 1900.

[2]) Siehe Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 81, 86, 87.

Elektrizität in Elektrolyten stets unter gleichzeitiger Bewegung von Ionen stattfindet.

Ausserdem aber stellte sich heraus, dass mit gleichen Elektrizitätsmengen chemisch äquivalente Mengen verschiedener Ionen wandern (Gesetz von Faraday). Die Bedeutung dieses Gesetzes ist folgende:

Schicken wir eine bestimmte Elektrizitätsmenge, z. B. ein Coulomb, durch die Lösungen verschiedener Elektrolyte, z. B. durch je eine solche von Kupfersulfat und Silbernitrat, so werden die Gewichtsmengen Kupfer und Silber, welche mit dieser Elektrizitätsmenge (1 Coulomb) wandern, sich verhalten wie das chemische Äquivalentgewicht $\left(= \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Valenz}}\right)$ des Kupfers zu dem chemischen Äquivalentgewicht des Silbers, d. i. also wie $\frac{63{\cdot}6}{2} : \frac{107{\cdot}93}{1}$.

Findet Elektrolyse statt, m. a. W. können die Ionen, welche von dem Strome durch den Elektrolyten transportiert werden, sich an den Elektroden entladen d. h. ihre elektrischen Ladungen an die Elektrode abgeben, wobei das Kupfer- (resp. Silber)ion in den metallischen (neutralen) Zustand übergeht, so werden die an den Elektroden abgeschiedenen Gewichtsmengen der betreffenden Metalle sich gleichfalls verhalten wie die chemischen Äquivalentgewichte derselben.

Nun hat der Versuch ergeben, dass wenn pro Sekunde die Elektrizitätsmenge 1 Coulomb durch die Lösung irgend eines Silbersalzes strömt, d. h. also, wenn die Stromstärke in einer solchen Lösung ein Ampère beträgt, in einer Sekunde aus der Lösung 1·118 mg metallisches Silber an der Elektrode abgeschieden werden. Diese Zahl nennt man das elektrochemische Äquivalent des Silbers.

Das elektrochemische Äquivalent eines Ions ist also die Anzahl Milligramme des betreffenden Ions, welche von einem Strom von 1 Ampère pro Sekunde aus einer Lösung abgeschieden wird.

Soll nun aus irgend welcher Silberlösung 1 Grammäquivalent = 107·93 g Silber abgeschieden werden, so hat man durch diese Lösung $\frac{107{\cdot}93}{0{\cdot}00118} = 96538$ Coulombs zu schicken, und wir können also sagen, dass die elektrische Ladung von 1 Grammion Silber 96538 Coulomb beträgt.

Nach dem Faradayschen Gesetze ist nun an äquivalente Mengen verschiedener Ionen (Silber, Kupfer, Eisen u. s. w.) dieselbe Elektrizitätsmenge gebunden; ein Grammäquivalent beliebiger Ionen ist also mit 96538 Coulomb beladen, und umgekehrt wird bei der Bewegung von

96538 Coulomb ein Grammäquivalent wandern, resp. abgeschieden werden, wenn hierzu die Gelegenheit sich bietet.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich die Möglichkeit, die Messung der Stärke elektrischer Ströme mittels eines Voltameters auszuführen, d. i. mittels eines Apparates, in welchem irgend ein Elektrolyt durch den elektrischen Strom, dessen Stärke bestimmt werden soll, zerlegt wird.

In einfachster Form besteht solch ein Voltameter aus einem Becherglase, in welchem sich eine Kupfersulfatlösung befindet. In diese tauchen zwei Kupferplatten, welche mit Zuleitungs(resp. Ableitungs)drähten für den zu messenden Strom versehen sind.

Bestimmen wir durch Wägung die Kupfermenge, welche sich nach einer bestimmten Zeit an der negativen Elektrode abgeschieden hat, so können wir mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes die Stromstärke berechnen.

Es seien durch einen Strom, dessen Stärke wir kennen wollen, in 5 Minuten 5 g Kupfer abgeschieden worden. Wie gross ist nun dessen Stromstärke?

Wir wissen, dass, falls die Stromstärke 1 Ampère betrüge, aus einer Silberlösung pro Sekunde 1·118 mg Silber abgeschieden würden. Bei dieser Stromstärke wird also aus einer Kupfersulfatlösung eine Menge Kupfer abgeschieden werden, welche sich zu der genannten Menge Silber verhält, wie das chemische Äquivalentgewicht des Kupfers $\left(\frac{63{\cdot}6}{2}\right)$ zu demjenigen des Silbers $\left(\frac{107{\cdot}93}{1}\right)$. Ist die Anzahl Milligramme Kupfer, welche bei einer Stromstärke von 1 Ampère pro Sekunde aus der Kupferlösung abgeschieden werden, X, so gilt also folgende Beziehung:

$$X : 1{\cdot}118 = \frac{63{\cdot}6}{2} : \frac{107{\cdot}93}{1},$$

$$X = 0{\cdot}3294 \text{ (mg Kupfer pro Sekunde)}.$$

In 5 Minuten ($= 5 \times 60 = 300$ Sekunden) würde also von einem Strome von 1 Ampère $300 \times 0{\cdot}3294$ mg Kupfer $= 0{\cdot}09882$ g Kupfer abgeschieden werden.

Da nun unser Strom in dieser Zeit 5 g Kupfer abscheidet, so beträgt seine Intensität:

$$\frac{5}{0{\cdot}09882} \text{ Ampère} = 50{\cdot}5 \text{ Ampère}.$$

Die elektrische Energie (elektrische Arbeit), welche eine Batterie, resp. Dynamomaschine leisten kann, lässt sich mit derjenigen vergleichen, welche eine Wassermenge, welche aus bestimmter Höhe fällt, zu liefern im stande ist. Wie in diesem Falle die mechanische Energie des Wassers dem Produkte der ausfliessenden Wassermenge und der durch die Fallhöhe bestimmten treibenden Kraft gleich ist, so entspricht der elektrischen Energie eines galvanischen Elements (resp.

einer Dynamomaschine) das Produkt der durch den Draht geflossenen Elektrizitätsmenge und der elektromotorischen Kraft.

Die Einheit der elektrischen Energie (Joule) lässt sich somit darstellen durch das Produkt: Einheit der Spannung × Einheit der Elektrizitätsmenge, d. i. durch Volt × Coulomb. Die elektrische Energie, welche pro Sekunde geliefert wird, können wir dann darstellen durch das Produkt: Volt × Ampère, dessen Einheit ein Watt genannt wird. Mit Rücksicht auf die vielen technischen Anwendungen des elektrischen Stroms werde hier noch darauf hingewiesen, dass 736 Watt gleich einer Pferdekraft sind, d. h. gleich dem Effekt, welcher geleistet wird, falls 75 kg pro Sekunde um 1 m gehoben werden.

Die nachstehende Tabelle enthält eine Übersicht der verschiedenen Beziehungen:

$$1\ \text{Ampère} = \frac{1\ \text{Volt}}{1\ \text{Ohm}}.$$

Die Stromstärke in Ampère giebt die Zahl der Coulombs an, welche pro Sekunde durch einen Leiter strömen.

1 Volt × 1 Coulomb = 1 Joule (Einheit der elektrischen Energie)

1 Volt × 1 Coulomb = 0·2362 Kalorien [1])

1 Volt × 1 Ampère = 1 Watt (pro Sekunde geleistete Arbeit oder Effekt)

736 Watt = 75 Meterkilogramm pro Sekunde = 1 Pferdekraft.

Die Messung elektromorischer Kräfte.

Von der überaus grossen Zahl verschiedener Methoden, welche zur Messung elektromotorischer Kräfte (E. K.) benutzt werden können [2]), wollen wir nur eine einzige hier beschreiben, und zwar die sog. Kompensationsmethode von Poggendorff, weil dieselbe es gestattet, in bequemer Weise sehr genaue Messungen auszuführen.

Im Prinzip geht dieses Verfahren dahin, dass man die zu messende elektromotorische Kraft mittels einer solchen von bekannter Grösse kompensiert.

In Fig. 41 ist die Schaltung der Apparate gezeichnet worden; ehe wir dieselbe näher erörtern, wollen wir die Instrumente, welche bei der Messung benutzt werden, einer eingehenderen Betrachtung unterziehen.

---

[1]) Die Messungen von Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 386 (1898), haben ergeben, dass 1 Volt-Coulomb (= 1 Joule) gleich 0·2362 Kalorien ist, d. h. dass die elektrische Energie 1 Joule im stande ist, 0·2362 g Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen.

[2]) Vgl. G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität, 2. Aufl., 1893 bis 1898, Braunschweig **1**, 672; W. Clark Fisher, The Potentiometer and its adjuncts, London, The Electrician Series.

Die Normalelemente.

Normalelemente sind Elemente, aus Metallen und Elektrolyten aufgebaut, von welchen die Erfahrung gezeigt hat, dass sie konstant und reproduzierbar sind, sowie dass sie unter gleichen äusseren Verhältnissen (Temperatur) dieselbe elektromotorische Kraft besitzen[1]).

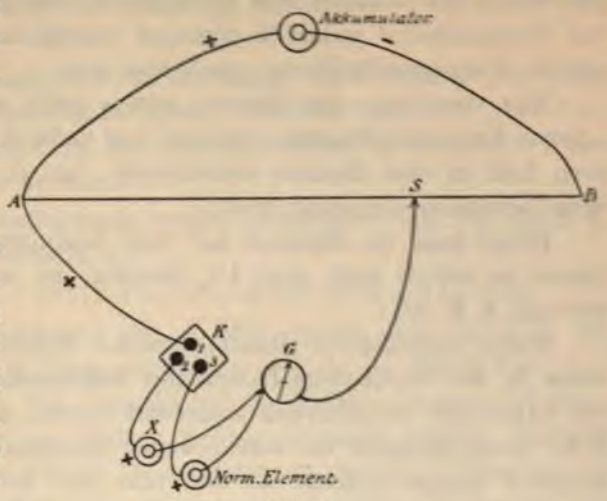


Fig. 41.

Zwei Arten dieser Elemente sind heutzutage im Gebrauch: das Kadmiumnormalelement von Weston und das Zinknormalelement von Latimer Clark; wahrscheinlich aber wird ersteres infolge seiner vortrefflichen Eigenschaften das letztgenannte auf die Dauer verdrängen.

Fig. 42 stellt ein Weston-Normalelement vor.

aAc ist ein zweischenkeliges Glasgefäss, an welches die Glaskapillaren F_1H_1 und F_2H_2 angeschmolzen sind. In c wird chemisch reines Quecksilber gegeben, in a ein Kadmiumamalgam, welches 12·8 Gewichtsprozente Kadmium enthält. Man giesst dieses Amalgam, während es noch flüssig ist, in den Schenkel a, nachdem man einen Platindraht in die Kapillare F_1H_1 gesteckt hat, welche etwa 1 cm in den Schenkel a hineinragt.

Durch die Kapillare F_2H_2 wird in derselben Weise ein Platindraht gesteckt, welcher den Kontakt mit dem in c befindlichen Quecksilber vermittelt.

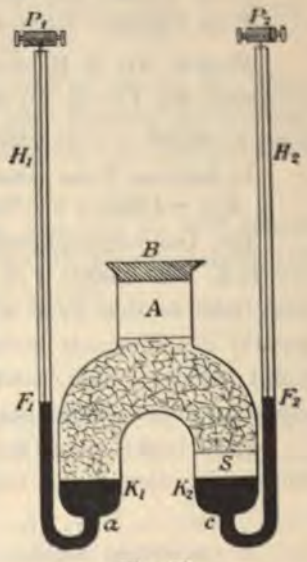


Fig. 42.

[1]) Siehe Litteraturzusammenstellung u. a. bei W. Jaeger, Centralblatt für Akkumulatoren- und Elementenkunde 1900 Nr. 1; 1901 Nr. 1—2.

Auf das Quecksilber in c bringt man einen Brei S, welcher aus einem im Mörser fein geriebenen Gemisch von Kadmiumsulfat ($CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$), Merkurosulfat (Hg_2SO_4) und metallischem Quecksilber besteht. Der Teil A des Elements wird mit feuchten, fein gepulverten Krystallen von Kadmiumsulfat angefüllt, während hierauf eine bei etwa 30° gesättigte Kadmiumsulfatlösung geschichtet wird.

Man verschliesst das Element mittels eines mit Marineleim überzogenen Kautschukpfropfens, während man dafür Sorge trägt, dass bei A noch Luft in dem Element zurückbleibt, um zu vermeiden, dass es beim Erwärmen zersprengt wird[1]).

Bringt man das Element auf eine bestimmte Temperatur $t°$, so nimmt es bereits nach etwa $1^1/_2$ Stunden die zu dieser Temperatur gehörige E. K. an.

Durch ausgedehnte Messungsreihen, welche während mehrerer Jahre in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg von Jäger und Wachsmuth ausgeführt worden sind, hat man nun die E. K. dieses Elements bei verschiedenen Temperaturen mit grosser Genauigkeit kennen gelernt, so dass man eine Interpolationsformel hat aufstellen können, mittels welcher sich die E. K. desselben bei einer beliebigen Temperatur zwischen $+10°$ und $+26°$ berechnen lässt.

Diese Formel ist folgende:

$$E_t = 1{\cdot}0186 - 0{\cdot}000038\,(t-20) - 0{\cdot}00000065\,(t-20)^2 \text{ Volt.}$$

Wollen wir z. B. die E. K. des Westonelements bei 25° kennen, so haben wir $t = 25$ zu setzen, also:

$$E_{25°} = 1{\cdot}0186 - 5 \times 0{\cdot}000038 - 25 \times 0{\cdot}00000065 \text{ Volt} = 1{\cdot}0184 \text{ Volt.}$$

In ähnlicher Weise findet man bei 15°:

$$E_{15°} = 1{\cdot}0186 + 5 \times 0{\cdot}000038 - 25 \times 0{\cdot}00000065 \text{ Volt} = 1{\cdot}0187 \text{ Volt.}$$

Ein Temperaturunterschied von 10° ruft also bloss eine Änderung der E. K. von 0·0003 Volt hervor, das ist 0·03%. Hieraus ersehen wir, dass, falls es sich nicht um die höchste Genauigkeit handelt, die Temperatur des Elements nicht berücksichtigt zu werden braucht; es kann somit bei der zufällig herrschenden Zimmertemperatur ohne Benutzung eines speziellen Thermostaten verwandt werden.

Das Clarkelement, welches in der Physiologie noch stets Verwendung findet, ist dem Westonelement vollständig ähnlich zusammengesetzt.

---

[1]) Ausführliche Angaben über die Herstellung derartiger Elemente findet man bei Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **13**, 191 (1893), Wiedemanns Ann. **51**, 203 (1894); Jäger und Wachsmuth; Elektrotechnische Zeitschr. **15**, 507 (1894); Wiedemanns Annalen **59**, 575 (1896).

In *a* (Fig. 42) wird ein Zinkamalgam gegeben, welches 10 Gewichtsprozente Zink enthält, in *c* chemisch reines Quecksilber, welches mit einem Brei (*S*), welcher aus einer Mischung von Zinksulfatkrystallen ($ZnSO_4 . 7H_2O$), Merkurosulfat (Hg_2SO_4) und metallischem Quecksilber besteht, überschichtet wird.

A wird mit feingepulverten Krystallen dieses Salzes, sowie mit einer bei etwa 30° gesättigten Lösung desselben angefüllt. Der Verschluss und die Montierung des Elements finden in derselben Weise statt wie beim Westonelement.

Die Interpolationsgleichung, welche zwischen 0° und 30° die E. K. des Clarkelements darstellt, ist:

$$E_t = 1{\cdot}4328 - 0{\cdot}00119\,(t - 15) - 0{\cdot}000\,007\,(t - 15)^2 \text{ Volt.}$$

Eine einfache Rechnung (vgl. S. 218) ergiebt, dass die E. K. des Clarkelements pro 10° Temperaturänderung sich um 0·0126 Volt, d. i. um etwa 1% ändert. Zur Vermeidung von Fehlern, welche bei Temperaturschwankungen von einigen Graden entstehen würden, hat man das Element also in einem Thermostaten zu halten. Unbequem ist ferner die Eigenschaft des Clarkelements, dass es viel längere Zeit dauert, ehe es die E. K. annimmt, welche zu der Temperatur gehört, auf welcher es sich befindet. Diese beiden Nachteile, welche es dem Westonelement gegenüber besitzt, sind die Ursache, dass es gegenwärtig gegen letzteres in den Hintergrund tritt[1]).

Fig. 43 stellt ein Clark (resp. Westonelement) dar in der Form, wie man es vielfach im Handel antrifft. Das Element ist in eine Metallkapsel eingeschlossen und enthält ausserdem ein empfindliches Thermometer[2]).

Aus Gründen, deren Auseinandersetzung uns hier zu weit führen würde, soll das Westonelement nicht oberhalb 70° oder unterhalb 10°, das Clarkelement nicht oberhalb 39° benutzt werden.

Die Akkumulatoren.

Da diese sog. sekundären Elemente gegenwärtig zu mancherlei Zwecken auch in Händen des Arztes angetroffen werden, so möchte

---

[1]) Über die von der European Weston Electrical Instrument Company hergestellten Elemente siehe Jäger, Zeitschr. f. Akkumulatoren und Elementenkunde l. c.

[2]) Nur den Clarkelementen werden Thermometer beigegeben; für die Westonelemente wäre dieses überflüssig, vgl. oben.

ich es nicht unterlassen, hier einiges über deren Eigenschaften und Handhabung mitzuteilen [1]).

Fig. 44 stellt einen Akkumulator vor. AB ist ein Glas(resp. Ebonit)-trog, welcher mit verdünnter Schwefelsäure (136 Vol. chemisch reiner konzentrierter Schwefelsäure, 1000 Vol. Wasser) gefüllt wird [2]). Die Elektroden bestehen aus Bleiplatten, P_1, P_2, P_3; P_2 und P_3 sind untereinander verbunden, P_1 ist durch zwischengestellte Glasstäbe von den beiden anderen Platten isoliert aufgestellt.

Werden die Platten in die verdünnte Schwefelsäure eingetaucht, so überziehen sie sich allmählich mit einer dünnen Schicht von Bleisulfat ($PbSO_4$). Soll der Akkumulator geladen werden, d. h. will man

Fig. 43.

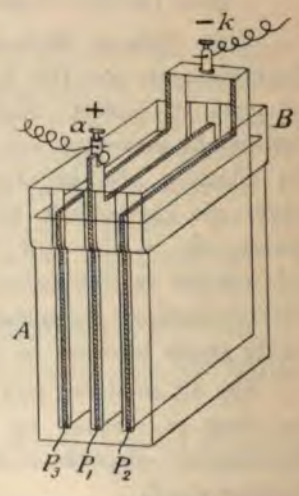


Fig. 44.

die Elektrizität, welche in demselben aufgespeichert werden soll, in denselben hineinbringen, so verbindet man die Polschraube k mit dem negativen Pol, a mit dem positiven Pol einer Dynamomaschine und lässt den Strom, welchen diese liefert, durch den Apparat gehen. Nach einer gewissen Zeit hat sich P_1 mit einer braunschwarzen Schicht von Bleisuperoxyd (PbO_2) bedeckt, während sich auf P_2 und P_3 eine solche aus mattgrauem, schwammigen Blei gebildet hat. Die Ladung wird

[1]) Für die Praxis der Akkumulatoren siehe u. a. K. Elbs, Die Akkumulatoren. 3. Aufl. Leipzig 1901. Ihre Theorie wird eingehend behandelt von F. Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators. Halle 1901.

[2]) Auf die Reinheit der Schwefelsäure ist grosser Wert zu legen; Spuren von Gold-, Platin- oder Kupferverbindungen sind dem Akkumulator sehr schädlich.

fortgesetzt, bis in dem Akkumulator eine starke Gasentwickelung sichtbar ist (sog. Sieden oder Gasen).

Die chemische Umsetzung, welche während der Ladung stattfindet, lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$2\,PbSO_4 + 2\,H_2O = Pb + 2\,H_2SO_4 + PbO_2. \quad (1)$$

Unmittelbar nach stattgehabter Ladung beträgt die elektromotorische Kraft des Akkumulators etwa 2·6 Volt. Die Spannung fällt indes infolge von Vorgängen, welche wir hier nicht näher erörtern können, bald auf 2 Volt herab, wenn man den Akkumulator sich selbst überlässt, und bleibt dann nahezu konstant, wenn der Apparat im offenen Zustande (d. h. nicht-stromliefernd) stehen bleibt.

Wird der Akkumulator entladen, indem wir ihn Strom liefern lassen, so findet folgende Umsetzung statt:

$$Pb + H_2SO_4 + PbO_2 = 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O. \quad (2)$$

Ist die Entladung vollständig, d. h. haben wir dem Akkumulator die Elektrizität, welche wir bei der Ladung in demselben aufgespeichert hatten, wieder entnommen, so befindet derselbe sich wieder in demselben Zustande als vor der Ladung. Ladung und Entladung eines Akkumulators sind demnach umkehrbare Vorgänge, und die beiden Gleichungen (1) und (2) lassen sich dementsprechend in der folgenden Gleichung zum Ausdruck bringen:

$$2\,PbSO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows Pb + 2\,H_2SO_4 + PbO_2. \quad (3)$$

Zu beachten ist, dass die Ladungs-, resp. Entladungsstromstärke von dem Fabrikanten für jeden Akkumulator angegeben wird; auf die Befolgung der gegebenen Vorschriften ist grosser Wert zu legen, da bei deren Nichtbeachtung der Akkumulator verdorben wird.

Wird der Apparat vorschriftsmässig entladen, so fällt die Spannung (2 Volt) äusserst langsam; ist dieselbe auf 1·8 Volt gesunken, so ist der Akkumulator aufs neue zu laden.

Die Spannung des Akkumulators (2 Volt) ist verknüpft mit den chemischen Prozessen, welche sich in demselben abspielen: dieselbe ist also unabhängig von den Dimensionen des Apparates, und wir können also im allgemeinen sagen, dass jeder Akkumulator[1]), wenn er vollständig geladen ist, eine elektromotorische Kraft von 2 Volt besitzt.

Die Elektrizitätsmenge, welche man in einem Akkumulator aufspeichern kann, hängt von der Gewichtsmenge der sog. aktiven Masse des Akkumulators ab; so nennt man das Bleisuperoxyd, welches die positive Elektrode (resp. das Blei, welches die negative Elektrode)

[1]) Wir betrachten ausschliesslich den Bleiakkumulator.

bedeckt. Diese Elektrizitätsmenge wird in Ampèrestunden ausgedrückt, d. h. man giebt an, während wieviel Stunden man dem betreffenden Akkumulator einen Strom von 1 Ampère entnehmen kann, ehe derselbe entladen ist. Diese Anzahl Ampèrestunden nennt man die Kapazität des Akkumulators. Ein Akkumulator, dessen Kapazität 50 Ampèrestunden beträgt, ist also ein solcher, der während 50 Stunden einen Strom von 1 Ampère, oder, was auf dasselbe hinauskommt, während 100 Stunden einen Strom von $^1/_2$ Ampère, während 150 Stunden einen solchen von $^1/_3$ Ampère liefern kann.

Umgekehrt wird einem derartigen Akkumulator zur Ladung während 50 Stunden ein Strom von 1 Ampère oder während 100 Stunden ein solcher von $^1/_2$ Ampère zugeführt werden müssen [1]).

Streng genommen, erhält man bei der Entladung nicht die ganze Anzahl Ampèrestunden zurück, welche ursprünglich zur Ladung verwendet worden sind, sondern meistens nur 90 bis 96 Prozent dieses Betrages (Nutzeffekt in Ampèrestunden).

Beträgt also der Nutzeffekt eines gewissen Akkumulators 90 Prozent, so bedeutet dieses, dass von jeden 100 Ampèrestunden, welche bei der Ladung verwendet worden sind, bei der Entladung 90 Ampèrestunden zurückerhalten werden.

Der Nutzeffekt der elektrischen Energie (in Wattstunden ausgedrückt) ist meistens geringer und beträgt aus Gründen, welche hier nicht näher auseinandergesetzt werden können, etwa 85 Prozent.

Der innere Widerstand eines Akkumulators, der natürlicherweise mit den Dimenionen des Apparates zusammenhängt, ist sehr gering und beträgt meist nur einige Hundertstel Ohm. Während der Ladung nimmt derselbe ab, beim Entladen steigt er.

Zu beachten ist ferner, dass jeder Akkumulator sich auf die Dauer von selbst entladet; dieser Vorgang findet aber sehr langsam statt, so dass gute Akkumulatoren selbst Monate nach der Ladung noch direkt benutzt werden können. Dessen ungeachtet hat es sich als zweckmässig herausgestellt, jede Batterie, wenn dieselbe während längerer Zeit ausser Betrieb gelassen ist, aufs neue zu laden, ehe sie wieder in regelmässigen Gebrauch genommen wird.

Infolge sog. Kurzschlusses, d. h. bei Entladung eines Akkumulators mit einer grösseren Stromstärke, als derselbe vorschriftsmässig ausgeben darf, krümmen sich die Platten, und löst sich die aktive Masse

[1]) Für die meisten Akkumulatoren beträgt die Ladezeit 5—10 Stunden, die Zeit der Entladung 4—8 Stunden.

von denselben ab, wodurch der Akkumulator vollständig zu Grunde geht. Kurzschluss ist also stets aufs sorgfältigste zu vermeiden, und die Entladung soll stets stattfinden unter Einschaltung eines Strommessers (Ampèremeters), damit die Stärke des Entladungsstroms fortwährend kontrolliert werden kann.

Das Kapillarelektrometer und das Galvanometer.

Bei der Messung elektromotorischer Kräfte nach Poggendorff benutzt man das eine oder das andere dieser Instrumente als Nullinstrument, d. h. um zu konstatieren, dass in dem Teil GS der in Fig. 41 dargestellten Schaltung kein Strom mehr fliesst.

Vielfach ist gegenwärtig zu diesem Zwecke das Kapillarelektro-

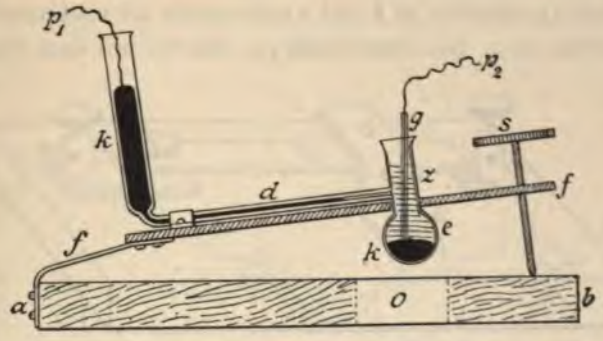


Fig. 45.

meter von Lippmann in einer der von Ostwald vorgeschlagenen Formen in Gebrauch [1]).

Fig. 45 stellt eine dieser Formen (etwa $^2/_3$ der wahren Grösse) vor, welche, wenn sie auch nicht die empfindlichste ist, sich im Gebrauch als sehr bequem erweist. Das sog. Lippmannsche Phänomen, auf welche die Wirkung dieses Instruments sich gründet, ist folgendes: Schichtet man einen Elektrolyten, z. B. verdünnte Schwefelsäure, auf Quecksilber und ändert den Potentialunterschied an der Berührungsfläche zwischen dem Elektrolyten und dem Quecksilber, so ändert sich infolgedessen die Oberflächenspannung des letzteren. Das Kapillarelektrometer besteht nun aus zwei Quecksilbermassen k und k, zwischen welchen sich verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure, 6 Vol. Wasser)

[1]) Vgl. die Beschreibung veschiedener Formen bei Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, 2. Aufl., Leipzig 1901.

befindet. Die Berührungsfläche der einen Masse mit dem Elektrolyten ist gross (bei *e*), die andere klein (in dem Kapillarrohr bei *d*). Nimmt nun die Quecksilbersäule infolge der Oberflächenspannung in dem Kapillarrohr bei *d* einen bestimmten Gleichgewichtsstand ein, so wird dieser sich ändern, wenn wir eine elektromotorische Kraft einschalten, d. h. das Quecksilber wird eine Verschiebung in der Kapillare zeigen, welche ein Mass ist für die eingeschaltete elektromotorische Kraft. Innerhalb enger Grenzen (etwa 0·1 Volt) können die Ausschläge des Quecksilberfadens dem Potentialunterschiede der Quecksilbermassen proportional gesetzt werden.

Das Kapillarrohr hat etwa 0·5 mm Lumen und liegt auf einer geteilten Skala, welche (eventuell mittels eines Mikroskops) die eintretenden Verschiebungen des Fadens zu messen gestattet.

Man giebt Quecksilber in *k* und *e* und sodann die verdünnte Schwefelsäure gleichfalls in *e*. Der Platindraht p_2, welcher mit dem positiven Pol

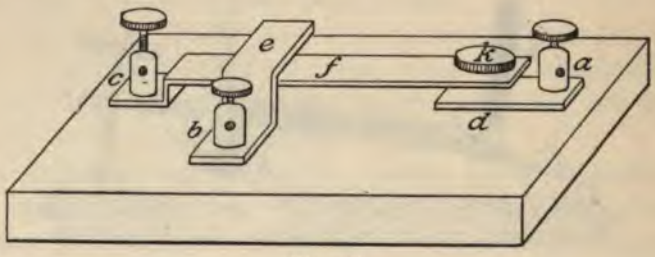


Fig. 46.

der Stromquelle verbunden wird, ist in *ge* zwecks Isolierung von der Schwefelsäure von Glas umgeben. Das Ende von p_2 wird in das Quecksilber eingetaucht.

Mittels der Schraube *S* lässt sich der Stand des Kapillarrohrs ändern; je steiler das Rohr steht, desto unempfindlicher ist der Apparat, aber desto schneller findet die Einstellung des Quecksilberfadens statt.

Das Instrument lässt sich in der Weise darstellen, dass ein Potentialunterschied von 0·01 Volt eine Verschiebung des Fadens von etwa 5 Skalenteilen hervorruft. Werden die Fünftel der Distanz zwischen zwei Skalenteilen geschätzt, so lässt sich mittels eines derartigen Instruments das Vorhandensein eines Potentialunterschiedes von $\frac{0{\cdot}01}{25} = 0{\cdot}0004$ Volt noch kontrollieren.

Der Apparat soll stets in sich selbst geschlossen aufbewahrt werden, d. h. ausser in dem Augenblicke der Messung sollen p_1 und p_2 stets miteinander in Verbindung sein.

Zu diesem Zwecke benutzt man den Schlüssel, welcher in Fig. 46 abgebildet ist; p_1 wird mit c und p_2 mit b verbunden. Mittels der Polschraube a schaltet man den Schlüssel in die weitere Drahtkombination ein.

Benutzt man als Nullinstrument ein Galvanometer, so kann jedes empfindliche Instrument, wie z. B. ein Spiegelgalvanometer nach Wiedemann, Thomson oder d'Arsonval verwendet werden.

Die Reinigung des Quecksilbers.

Da zur Herstellung von Normalelementen sowie zur Füllung des Kapillarelektrometers die Anwendung chemisch reinen Quecksilbers eine conditio sine qua non ist, so werde ich hier die Bereitung desselben nach der einfachen Methode von Hulett[1]) näher beschreiben.

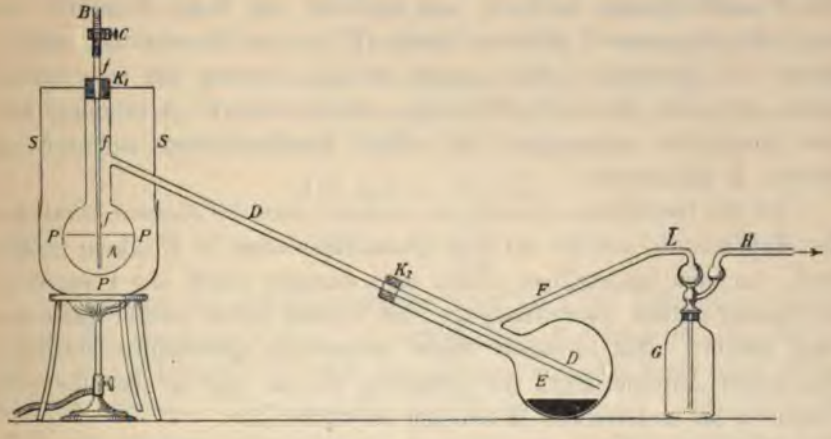


Fig. 47.

Das zu reinigende Quecksilber wird zunächst zur Entfernung des grössten Teils der dasselbe verunreinigenden Metalle mit einer Lösung von Merkuronitrat in verdünnter Salpetersäure geschüttelt, sodann mit Wasser abgespült und durch Erwärmung in einer Porzellanschale getrocknet.

Man giebt es nun in den Destillationsapparat, welcher in Fig. 47 abgebildet ist. A und E sind zwei sog. Fraktionierkolben aus Glas. A stellt man in einen eisernen Topf, auf dessen Boden eine dünne Schicht Sand geschüttet wird. S ist ein Cylinder aus Asbestpappe, welcher das seitliche Rohr D des Kolben A, sowie dessen Hals durchlässt. Der Topf P wird auf einen Dreifuss gesetzt und mittels eines Bunsenbrenners

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 611 (1900).

erhitzt. Der Hals des Kolbens A ist am oberen Ende verengt; durch diese Einschnürung geht das an seinem unteren Ende kapillar ausgezogene Glasrohr fff. Letzteres wird mittels eines Kautschukschlauches, welcher über den verjüngten Teil des Kolbenhalses geschoben wird, in demselben festgehalten[1]). B ist ein dickwandiger Gummischlauch, welcher mittels des Schraubenquetschhahnes C geschlossen werden kann.

Das Rohr D (etwa $1^1/_2$ m lang) durchsetzt den Kautschukpfropfen K_2, welcher sich in dem Halse des Fraktionierkolbens E befindet. Dieser Kolben steht in Verbindung mit einer Vorlage G, welche an die Wasserluftpumpe angeschlossen wird, und die den Zweck hat, eventuell aus der Leitung zurückschlagendes Wasser aufzunehmen.

Das zu destillierende Quecksilber wird nun in A erhitzt; setzt man die Wasserluftpumpe in Gang und reguliert den Hahn C derart, dass ein sehr langsamer Luftstrom durch fff in das Quecksilber tritt, so findet die Destillation ohne irgend welches Stossen des Quecksilbers statt. Je nach der Luftverdünnung, welche man in A erreicht, wird das Quecksilber schon bei 180—200° überdestillieren und sich im Kolben E ansammeln.

Ist die Destillation beendet, so entfernt man die kleinen Stäubchen der Metalloxyde, welche mit dem Quecksilberdampf in E hinein gelangt sind, von dem Quecksilber, indem man dasselbe durch ein Papierfilter, in welches mittels einer Glasspitze eine Anzahl feiner Löcher gestochen sind, filtriert. Das in dieser Weise hergestellte Quecksilber entspricht den hohen Anforderungen der Reinheit, welche man an dasselbe beim Gebrauch zu elektrischen Messungen zu stellen hat.

Wir wollen jetzt

Die Ausführung der Messungen

mittels der beschriebenen Apparate, welche in der Schaltung nach Fig. 41 aufgestellt sind, näher betrachten.

Handelt es sich z. B. darum, die elektromotorische Kraft (X) eines gewissen Elements zu bestimmen, so schliessen wir den Akkumulator[2]) durch einen grossen Widerstand AB, welcher z. B. 10000 Ohm beträgt.

---

[1]) In der Figur ist diese Anordnung nicht ganz richtig gezeichnet. Auch soll H an F angeschlossen werden, und L also nach der anderen Seite gekehrt sein.

[2]) Resp. die Akkumulatoren; es muss nämlich die elektromotorische Kraft, welche sich an dieser Stelle im Stromkreis befindet, stets grösser sein, als die zu messende elektromotorische Kraft. Je nach der Grösse der letzteren wird man also einen Akkumulator oder deren mehrere benutzen.

Von A aus geht eine Drahtverbindung zu dem Paraffin(resp. Ebonit) block K, in welchem sich drei Quecksilbernäpfchen 1, 2 und 3 befinden; der Draht wird in 1 eingetaucht.

Von dem zweiten Näpfchen aus geht eine Verbindung durch das zu messende Element X an das Galvanometer G, und dieses ist mit dem Drahte GS verbunden, welcher sich bei S mittels eines Schleifkontakts den Draht AB entlang verschieben lässt.

Von dem Quecksilbernapf 3 geht ein Draht zu dem Normalelement (Weston), und dieses steht, wie X, mit dem Galvanometer in Verbindung.

Es ist darauf zu achten, dass die gleichnamigen Pole des Akkumulators, des Normalelements, sowie des Elements X in dem Punkte A angelegt werden können.

Verbindet man nun die Näpfchen 1 und 2 mittels eines Metallbügels, so lässt sich durch Verschiebung von S auf AB ein Punkt finden, wo das Galvanometer keinen Ausschlag mehr giebt. Ist die elektromotorische Kraft des Akkumulators E_A, diejenige des Elements X gleich E_X, so gilt in diesem Punkte die Beziehung[1]):

$$AS : AB = E_X : E_A,$$

oder:

$$E_X = E_A \frac{AS}{AB}. \qquad (1)$$

Wäre nun die elektromotorische Kraft (E_A) des Akkumulators eine vollständig konstante Grösse, so würde jetzt E_X bekannt sein, da wir AS und AB kennen. Da aber die elektromotorische Kraft eines Akkumulators kleinen Schwankungen unterworfen ist, so vergleichen wir nach der soeben beschriebenen Messung die elektromotorische Kraft desselben mit derjenigen (E_N) eines Normalelements: wir aichen den Akkumulator gegen das Normalelement.

Zur Ausführung dieser Aichung unterbrechen wir den Kontakt zwischen den Quecksilbernäpfchen 1 und 2 in Fig. 41 und setzen 1 mit 3 in Verbindung; sodann suchen wir wiederum die Stellung des Schleifkontakts auf dem Drahte AB, wo das Galvanometer nicht mehr ausschlägt. Befindet sich der Schleifkontakt an einer Stelle S_1 auf AB, so gilt nun die Beziehung:

$$AS_1 : AB = E_N : E_A,$$

oder:

$$E_A = \frac{AB}{AS_1} E_N. \qquad (2)$$

Wir kennen jetzt also die elektromotorische Kraft des Akkumulators

[1]) Vgl. z. B. G. Wiedemann, l. c. 1, 681.

(E_A), ausgedrückt in derjenigen des Normalelements (E_N). Setzen wir den Wert von E_A aus (2) in Gleichung (1) ein, so finden wir:

$$E_X = \frac{AB}{AS_1} E_N \frac{AS}{AB},$$

oder:

$$E_X = \frac{AS}{AS_1} E_N.$$

Da nun AS, AS_1 sowie E_N bekannt sind, kennen wir auch den Wert von E_X.

Da ein ausgespannter Draht AB von 10000 Ohm eine Länge haben müsste, welche im Gebrauch zu grossen Unbequemlichkeiten Anlass geben würde, so benutzt man statt dessen zwei Präzisionsrheostaten (I und II), welche hintereinander geschaltet werden, und welche je 10000 Ohm Widerstand besitzen. In den ersten Rheostaten setzt man sämtliche Stöpsel ein, d. h. man bringt in denselben keinen Widerstand, während durch Ziehen sämtlicher Stöpsel des zweiten Rheostaten, dort 10000 Ohm eingeschaltet werden.

Wird nun durch Ziehen eines Stöpsels in I ein gewisser Widerstand eingeschaltet, so bringt man den korrespondierenden Stöpsel in II an seine Stelle, d. h. erniedrigt dort den Widerstand um denselben Betrag. Die Summe der Widerstände (AB in Fig. 41) bleibt in dieser Weise konstant (10000 Ohm), während derjenige in I (welcher dem Drahtende AS in Fig. 41 entspricht, beliebig geändert werden kann, was auf dasselbe hinauskommt, ob man den Schleifkontakt S den Draht AB entlang verschiebt.

Es handele sich z. B. darum, die elektromotorische Kraft eines Daniellelements zu bestimmen.

In den Widerstandssatz I wird ein Widerstand geschaltet von 5452·8 Ohm ($= AS$),
„ „ „ II „ „ „ „ „ 4547·2 „ ($= SB$).

Das Galvanometer ist jetzt stromlos, also:

$$E_{Daniell} = \frac{5452{\cdot}8}{10000} E_A.$$

Zur Aichung des Akkumulators (Bestimmung von E_A) wird dieser mit einem Westonnormalelement verglichen, dessen Temperatur 25° ist. Dann ist:

$$E_N = 1{\cdot}0184 \text{ Volt (vgl. S. 218).}$$

In den Widerstandssatz I wurde geschaltet ein Widerstand von 5141·8 Ohm ($= AS_1$),
„ „ „ II „ „ „ „ „ 4858·2 „ ($= S_1B$).

Das Galvanometer zeigt jetzt keinen Strom mehr an.

Dann ist:

$$E_A = \frac{10000}{5141{\cdot}8} E_N = \frac{10000}{5141{\cdot}8} 1{\cdot}0184 \text{ Volt},$$

also (siehe oben):

$$E_{Daniell} = \frac{5452{\cdot}8}{5141{\cdot}8} 1{\cdot}0184 \text{ Volt} = 1{\cdot}0799 \text{ Volt}.$$

In vielen Fällen, welche auch für den Physiologen Bedeutung haben können[1]), gilt es, die Potentialdifferenz (Einzelpotential) festzustellen, welcher zwischen einer gewissen Metallelektrode und der Lösung eines Elektrolyten besteht. So kann es z. B. wichtig sein, die Potentialdifferenz kennen zu lernen, welche (bei bekannter Temperatur) zwischen Kupfer und einer Kupfersulfatlösung von bekannter Konzentration herrscht.

Zur Feststellung dieser Differenz verbindet man die Kombination Kupfer-Kupfersulfatlösung mit einer sogenannten Normalelektrode[2]), welche in Fig. 48 abgebildet ist.

Dieselbe besteht aus einem 2 cm weiten Glasrohr, an welches eine Glaskapillare angeschmolzen ist. In das weite Rohr giebt man chemisch reines Quecksilber (vgl. S. 225) und taucht in dasselbe durch die Kapillare einen Platindraht P[3]).

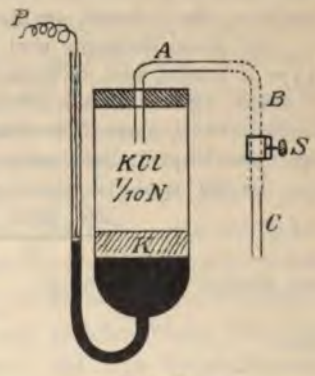


Fig. 48.

Auf das Quecksilber schichtet man feingepulvertes Kalomel (K) $[HgCl]$ und hierauf eine normale Lösung von Chlorkalium, welche also pro Liter 74·6 Gramm KCl enthält[4]). Das weite Rohr wird mit einem Gummipfropfen verschlossen, welches von einem Glasrohr durchsetzt wird. Dieses Rohr taucht in die Chlorkaliumlösung und ist mit derselben gefüllt. Es steht in Verbindung mit einem Gummischlauch B, welcher mittels eines Schraubenquetschhahnes S geschlossen werden kann.

Die elektromotorische Kraft der Normalelektrode beträgt — 0·560 Volt; das Quecksilber bildet den positiven, das Chlorkalium den negativen Pol. Das Glasrohr C wird nun in die betreffende Kupfersulfatlösung getaucht, nachdem es gleichfalls mit der Chlorkaliumlösung angefüllt worden ist. In dieser Weise entsteht ein galvanisches Element nach

[1]) Vgl. z. B. Oker-Blom, Pflügers Archiv **84**, 191 (1901).

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2. Aufl.) II, 947 (1893); Coggeshall, Zeitschr. f. physikal. Chemie **17**, 62 (1895); Richards, ibid. **24**, 39 1897); Willsmore, ibid. **35**, 291 (1900); Ostwald, ibid. **35**, 333 (1900).

[3]) Über andere Formen der Normalelektrode vgl. R. Lorenz, Elektrochemisches Praktikum, Göttingen 1901, S. 163.

[4]) Da die Normalelektrode gewissen Störungen unterworfen ist, benutzt man in neuester Zeit die sog. Dezinormalelektrode, in welcher statt einer $^1/_1$-norm. Chlorkaliumlösung eine $^1/_{10}$-norm. Lösung dieses Salzes zur Verwendung kommt. Die elektromotorische Kraft dieser Elektrode ist — 0·616 Volt.

dem Schema: $Cu - CuSO_4 - n.\ KCl - HgCl - Hg$,
dessen elektromotorische Kraft in gewöhnlicher Weise in der Poggendorffschen Kombination bestimmt werden kann.

Die Potentialdifferenz zwischen dem Kupfer und der Kupfersulfatlösung lässt sich nun unter Beobachtung der folgenden Regeln berechnen[1]):

1. Man versteht unter Anode stets denselben Pol, bei welchem der positive Strom in den Trog hineinfliesst.

2. Man bestimmt bei Messung der Kombination: Normalelektrode | zu bestimmendes Einzelpotential die positive Stromrichtung.

3. Man schreibt die Formel der gemessenen Kombination in der Art auf, dass die Anode voransteht.

4. Man rechnet nunmehr das gewünschte Einzelpotential nach der Formel:

$$+E = e_a - e_k,$$

wo E die gemessene elektromotorische Kraft der Kombination, e_a das Potential der Anode, e_k das Potential der Kathode vorstellt.

Bei dieser Rechnung wird der unbekannte Potentialsprung (je nachdem e_a oder e_k) $= X$ gesetzt, und die Normalelektrode ist stets mit ihrem negativen Vorzeichen in obigen algebraischen Ausdruck einzusetzen. Z. B. In der Kombination Kupfer-Kupfersulfat $^1/_1$-norm. Normalelektrode fliesst der Strom (im Element) vom Quecksilber zum Kupfer. Das Element besitzt eine elektromotorische Kraft von 0·025 Volt.

Da Hg Anode ist, schreiben wir:

$$\underbrace{Hg\,.\,HgCl \mid KCl}_{e_a} - \underbrace{CuSO_4 \mid Cu}_{e_k} = 0{\cdot}025,$$

und erhalten die Gleichung:

$$-0{\cdot}560 - X = 0{\cdot}025,$$

also:

$$X = -0{\cdot}595 \text{ Volt.}$$

[1]) Vgl. Lorenz, l. c. 167.

Siebzehnter Vortrag.

Elektromotorische Wirkungen. (Fortsetzung.)

Die Theorie der galvanischen Elemente.

Wie bereits früher angedeutet wurde, ist von Nernst (1889) eine Theorie der galvanischen Elemente ausgearbeitet worden, welcher die Theorien des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Dissociation zu Grunde liegen, und die nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ die Erscheinungen auf diesem Gebiete erklärt. Sie giebt uns Aufschluss darüber, wie die elektromotorische Kraft der sog. umkehrbaren (reversiblen) Ketten zustandekommt, enthält also die Lösung des Problems, welches die Physiker und Chemiker seit Voltas Zeiten stets lebhaft beschäftigte. Zur Entwickelung des Begriffs „umkehrbare Kette" denken wir uns ein Daniellelement, dessen Stromkreis mittels eines Metalldrahtes geschlossen wird; in diesen Schliessungsbogen schalten wir ein anderes Element derartig ein, dass die gleichnamigen Pole der beiden Elemente miteinander verbunden sind. Ist nun die elektromotorische Kraft des Daniellelements grösser als diejenige des zweiten Elements, so wird das Daniellelement seinen Strom durch das neue Element senden. Sind 96538 Coulomb durch das Element geflossen, so wird im Daniellelement 1 Grammäquivalent Kupfer auf der Kupferplatte niedergeschlagen sein, während 1 Grammäquivalent Zink in Lösung getreten ist; wir wissen ja, dass 96538 Coulomb sich nur gleichzeitig mit einem Grammäquivalent eines beliebigen Elements (in diesem Falle dem Kupfer der Kupfersulfatlösung, resp. dem Zink der Zinksulfatlösung) bewegen können. Ersetzen wir die zweite Kette durch eine solche, deren elektromotorische Kraft grösser ist, als diejenige des Daniells, so wird jetzt der Strom in entgegengesetzter Richtung durch das Daniellelement gehen. Lassen wir wiederum 96538 Coulomb durchgehen, so wird sich jetzt 1 Grammäquivalent Kupfer von der Kupferplatte auflösen und 1 Grammäquivalent Zink aus der Zinksulfatlösung auf die Zinkplatte niederschlagen.

Nach diesem Vorgang ist das Daniellelement wieder in demselben

Zustande, in welchem es ursprünglich gewesen ist. Die elektromotorische Kraft des Elements hat sich nicht geändert, da die Elektroden und die Elektrolyte, in welchem sich diese befinden, ganz unverändert geblieben sind.

Wir nennen nun das Daniellelement ein umkehrbares (reversibles) Element; das Charakteristische einer solchen Kette ist nun, dass die elektromotorische Kraft derselben sich nicht ändert, wenn man durch eine solche Kette einen Strom gehen lässt in einer Richtung, welche derjenigen des Stromes, welchen das Element selbst liefert, entgegengesetzt ist.

Um nun die elektromotorische Kraft einer derartigen Kombination berechnen zu lernen, wollen wir zunächst Nernst[1]) folgen in der Entwickelung des Begriffes der „elektrolytischen Lösungstension", von Ostwald „elektrolytischer Lösungsdruck" benannt.

Bringt man Wasser in einen abgeschlossenen Raum, so verdampft dasselbe, d. h. es entstehen Wasserdampfmolekeln, welche sich im Raume über der Flüssigkeit ansammeln; bei bestimmter Temperatur tritt gleichgewicht ein zwischen dem Wasser und dem Wasserdampf, sobald letzterer einen bestimmten Druck (Maximalspannung bei der betreffenden Temperatur) erreicht hat.

Nernst weist nun darauf hin, dass falls wir mit van't Hoff annehmen, dass die Molekeln eines Stoffes, welcher in einem Lösungsmittel gelöst ist, sich hierin unter einem bestimmten Drucke befinden (osmotischer Druck des gelösten Stoffes), wir jedem Stoffe, welcher sich mit einem Lösungsmittel in Berührung befindet, eine gewisse Spannung zuzuschreiben haben, mit welcher derselbe in Lösung zu gehen bestrebt ist. Bringen wir z. B. Zucker (resp. irgend welches Salz) in reines Wasser, so werden die Zucker(Salz)molekeln in dieses Lösungsmittel hineingetrieben; das reine Wasser verhält sich den Zucker(Salz)molekeln gegenüber wie ein Vakuum.

Diese Spannung, mit welcher die Molekeln in Lösung zu gehen bestrebt sind, nennt man die Lösungstension (den Lösungsdruck) des betreffenden Stoffes.

Die Molekeln werden nicht mehr in Lösung gehen können, m. a. W. es wird Gleichgewicht zwischen der entstandenen Lösung und dem festen Stoffe, welcher am Boden der Lösung liegt, eintreten, sobald der osmotische Druck, welchen die gelösten Molekeln ausüben, der Lösungstension, welche dieselben in die Lösung treibt, gleich geworden ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie **4**, 129 (1889).

Diese Betrachtungen sind nun von Nernst auch auf den Fall ausgedehnt worden, wo es sich um den Übergang von Stoffen in den Ionenzustand handelt.

Die Metalle, sowie der Wasserstoff, können nur positive Ionen liefern, Chlor, Brom, Jod u. s. w. nur negative.

Tauchen wir ein Metall in eine Salzlösung dieses Metalles (z. B. Zink in Zinksulfatlösung), so wird das Metall seine Ionen mit einer gewissen Lösungstension (der elektrolytischen Lösungstension) in die Lösung zu senden bestrebt sein. Diesem Drucke widersetzt sich der osmotische Druck der Metallionen, welche bereits in der Lösung vorhanden sind. Ist die elektrolytische Lösungstension des Metalls P, der osmotische Druck der Metallionen in der Lösung p, so werden, wenn $P > p$ im ersten Augenblick der Berührung eine Anzahl positiver Metallionen in die Lösung hinüber treten; infolgedessen erhält die Lösung eine positive Ladung; gleichzeitig wird sich das Metall negativ laden. Die negative Elektrizität an der Metalloberfläche wird die positiven Ionen der Lösung anziehen, und demzufolge wird sich an der Berührungsfläche zwischen dem Metall und der Lösung eine sog. elektrische Doppelschicht ausbilden. Da nun das Metall negativ, die Lösung aber positiv geladen ist, wird diese Doppelschicht derart wirken, dass sie die Metallionen aus der Lösung zum Metall treibt, wo sie ihre Ladungen abgeben und in den neutralen metallischen Zustand übergehen; die Doppelschicht wirkt der Lösungstension des Metalls also entgegen. Es wird nun Gleichgewicht zwischen diesen, in entgegengesetzter Richtung wirkenden Kräften eintreten, sobald beide gleichgross sind. Die Wirkung dieser beiden Kräfte erzeugt nun eine elektromotorische Kraft zwischen dem Metall und der Lösung.

Ist $P > p$, die Lösung also positiv gegen das Metall, so wird die entstehende elektromotorische Kraft derart wirken, dass ein elektrischer Strom entsteht, welcher von dem Metall zur Lösung geht.

Ist $P < p$, so werden die Metallionen aus der Lösung an das Metall herantreten und dort zur Abscheidung gelangen: das Metall ladet sich der Lösung gegenüber positiv. Die positive Ladung des Metalls wird die negativen Ionen der Lösung anziehen, und demzufolge wird sich wiederum eine elektrische Doppelschicht ausbilden, jetzt aber im umgekehrten Sinne wie so eben. Die Metallionen werden sich so lange aus der Lösung abscheiden, bis die Abstossung dieser Ionen durch das positiv geladene Metall gleich dem osmotischen Drucke ist, welcher sie aus der Lösung zu entfernen bestrebt ist. Das Resultat dieser Wirkung ist das Entstehen einer elektromotorischen Kraft zwischen dem

Metall und der Lösung. Der jetzt entstehende Strom wird von der Lösung zum Metall gehen.

Ist schliesslich $P=p$, d. h. befindet sich auch im ersten Augenblicke der Berührung das Metall mit der Lösung im Gleichgewicht, so tritt zwischen beiden keine Potentialdifferenz auf.

Jedes Metall besitzt bei bestimmter Temperatur eine bestimmte elektrolytische Lösungstension.

Untersucht man die elektrolytischen Lösungstensionen verschiedener Metalle (die Methode, nach welcher solches stattfinden kann, können wir hier nicht näher erörtern), so ergiebt sich, dass Aluminium, Eisen, Nickel, Magnesium, Zink und Kadmium stets negativ sind, wenn man sie mit den Lösungen ihrer Salze in Berührung bringt, d. h. dass ihre elektrolytische Lösungstension grösser ist als der osmotische Druck des Metallions in jeder beliebigen Lösung, welche von diesen Salzen hergestellt werden kann. Dieses ist der Thatsache zuzuschreiben, dass die Löslichkeit dieser Salze niemals einen derartigen Wert erreicht, dass der osmotische Druck des Metallions der betreffenden Lösungen der sehr grossen elektrolytischen Lösungstension des Metalles gleich werden kann.

Quecksilber, Kupfer, Gold, sowie Silber laden sich positiv, wenn man sie in die Lösungen ihrer Salze eintaucht, da die elektrolytische Lösungstension dieser Metalle so gering ist, dass sie meistens niedriger ist als der osmotische Druck ihrer sich in Lösung befindenden Metallionen.

Nur bei äusserst verdünnten Lösungen würde es möglich sein, dass der osmotische Druck der Metallionen niedriger würde als die betreffende elektrolytische Lösungstension, und in einem solchen Falle würde das Metall in einer derartigen Lösung negativ werden[1]).

Nernst hat nun auf thermodynamischem Wege nachgewiesen, dass falls man ein Metall in die verdünnte Lösung eines seiner Salze eintaucht, die Potentialdifferenz zwischen dieser Elektrode und der Lösung durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:

---

[1]) Auf die Feststellung der Grösse der elektrolytischen Lösungstension verschiedener Metalle kann hier nicht weiter eingegangen werden. Die Rechnung ergiebt, dass dieser Druck bei Zimmertemperatur für die Metalle wie Zink, Kadmium u. s. w. ausserordentlich hoch, für Gold, Silber u. s. w. aber ausserordentlich niedrig ist. So beträgt derselbe in normaler Lösung nach Neumann (Zeitschr. f. phys. Chemie, 14, 193 (1894)) z. B. für Zink $9{\cdot}9 \times 10^{18}$ Atmosphären, für Silber $2{\cdot}3 \times 10^{-17}$ Atmosphären, d. h., dass wenn wir eine Zinkstange bei Zimmertemperatur in eine Zinksulfatlösung tauchen, welche pro Liter 80·7 g $ZnSO_4$ enthält, die Zinkionen mit einem Druck von $9{\cdot}9 \times 10^{18}$ Atmosphären in die Lösung getrieben werden.

$$E = \frac{0{\cdot}0002}{n} T \log. \frac{P}{p} \text{ Volt.} \qquad (1)$$

Hierin ist E die Potentialdifferenz in Volts, n die Valenz des betreffenden Elektrodenmetalles, also für eine Kupferelektrode gleich 2, für eine solche aus Lithium gleich 1. T ist die absolute Temperatur der Elektrode (resp. der Lösung); P stellt die elektrolytische Lösungstension des Elektrodenmetalles dar, p den osmotischen Druck der Metallionen in der Lösung.

Kennt man also die Valenz (n), die elektrolytische Lösungstension (P) des Kupfers und den osmotischen Druck der Kupferionen einer verdünnten Kupfersulfatlösung bei der absoluten Temperatur T, so lässt sich mittels dieser Gleichung die Potentialdifferenz in Volt, welche zwischen der Elektrode und der Lösung besteht, berechnen.

Betrachten wir das durch einen Kupferdraht geschlossene Daniellelement welches nach dem Schema:
Kupfer — verdünnte Kupfersulfatlösung — verdünnte Zinksulfatlösung — Zink gebaut ist, so setzt sich die elektromotorische Kraft desselben aus folgenden Potentialdifferenzen zusammen:

a. Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Zink,
b. „ „ Kupfer und Kupfersulfatlösung,
c. „ „ Kupfersulfatlösung und Zinksulfatlösung,
d. „ „ Zinksulfatlösung und Zink.

Nun sind die unter a und c genannten Potentialdifferenzen gegen die unter b und d angegebenen sehr gering, so dass wir der Hauptsache nach nur auf die beiden letztgenannten zu achten haben.

Nach unserer Gleichung (1) beträgt der Potentialunterschied zwischen dem Kupfer und der Kupfersulfatlösung (E_k):

$$E_k = \frac{0{\cdot}0002}{n_k} T \log \frac{P_k}{p_k},$$

worin n_k die Valenz des Kupfers ($n_k = 2$), P_k dessen elektrolytische Lösungstension bei der absoluten Temperatur T, p_k der osmotische Druck der Kupferionen in der Kupfersulfatlösung bei dieser Temperatur und T die absolute Temperatur des Daniellelements ist.

In derselben Weise gilt für den Potentialunterschied zwischen der Zinkelektrode und der Zinksulfatlösung (E_z):

$$E_z = \frac{0{\cdot}0002}{n_z} T \log \frac{P_z}{p_z}.$$

Die elektromotorische Kraft des Daniellelements (E) ist nun:

$$E = E_z - E_k = \frac{0{\cdot}0002}{n_z} T \log \frac{P_z}{p_z} - \frac{0{\cdot}0002}{n_z} T \log \frac{P_k}{p_k},$$

oder da $n_z = n_k = 2$ ist:

$$E = 0{\cdot}0001\, T \left(\log \frac{P_z}{p_z} - \log \frac{P_k}{p_k} \right).$$

Einfacher wird die Anwendung der Gleichung (1), falls wir es mit einer sogenannten Konzentrationskette zu thun haben. Giebt man in zwei Bechergläser verschieden konzentrierte (verdünnte) Lösungen irgend eines Metallsalzes, z. B. von Silbernitrat, und taucht in diese Lösungen Silberplatten ein, während ein mit Silbernitratlösung gefüllter gleichschenkliger Heber die beiden verdünnten Lösungen verbindet, so entsteht eine solche Kette.

Verbinden wir die beiden Silberplatten mittels eines Silberdrahts, so entsteht ein Strom. Der Vorgang, welcher in der Kette stattfindet, ist nun folgender: Das Silber wird infolge seiner elektrolytischen Lösungstension in Lösung zu gehen bestrebt sein. In der verdünnteren Silbernitratlösung ist der osmotische Druck der Silberionen ein geringerer als in der konzentrierten Lösung. Der osmotische Druck in der ververdünnten Lösung wird sich somit der Lösungstension der dort befindlichen Silberelektrode weniger widersetzen können als in der konzentrierten Lösung. Die Elektrode in der verdünnten Lösung wird ihre positiven Ionen in die Lösung senden und sich selbst negativ laden, während sich auf der Silberelektrode in der konzentrierten Lösung Silberionen aus der Lösung niederschlagen werden. Infolge dieses Vorganges wird die Konzentration der verdünnten Lösung zunehmen, diejenige der konzentrierten Lösung abnehmen, und dieses wird so lange dauern, bis beide Lösungen dieselbe Konzentration erreicht haben.

Der Strom wird in der Kette von der verdünnten zur konzentrierten Lösung gehen, also im Schliessungsdraht in umgekehrter Richtung.

Die elektromotorische Kraft einer derartigen Kette setzt sich aus drei Summanden zusammen:

a. Der Potentialdifferenz (E_1) zwischen der ersten Silberelektrode und der verdünnten Lösung,

b. Der Potentialdifferenz (E_2) zwischen der zweiten Silberelektrode und der konzentrierteren Lösung,

c. Der Potentialdifferenz (E_3) zwischen den beiden Lösungen.

Wenden wir auf die Potentialdifferenzen E_1 und E_2 die Gleichung (1) an, so ergiebt sich, dass:

$$E_1 = \frac{0{\cdot}0002}{n_s} T \log \frac{P_s}{p_v} \text{ Volt}$$

und:

$$E_2 = \frac{0{\cdot}0002}{n_s} T \log \frac{P_s}{p_k} \text{ Volt},$$

worin n_s die Valenz des Silbers ($= 1$), P_s die elektrolytische Lösungstension dieses Metalles bei der absoluten Temperatur T der Kette ist, p_k der osmotische Druck der Silberionen in der konzentrierteren Lösung, p_v derjenige in der verdünnteren Lösung.

Der Wert E_3, welchen man auf einem von Nernst und Planck angegebenen Wege, auf den wir hier nicht näher eingehen können, berechnen kann, ist gering gegen E_1 und E_2 und soll hier vernachlässigt werden.

Die elektromotorische Kraft der Kette ist dann:

$$E = E_1 - E_2 = \frac{0{\cdot}0002}{n_s} T \left(\log \frac{P_s}{p_v} - \log \frac{P_s}{p_k} \right) \text{Volt},$$

oder:

$$E = \frac{0{\cdot}0002}{n_s} T \log \frac{p_k}{p_v} \text{ Volt.} \qquad (2)$$

Die elektromotorische Kraft ist also nur abhängig von dem Verhältnis der osmotischen Drucke (p_k und p_v) der Metallionen in den beiden Lösungen und der Valenz (n_s) des Metalles, unabhängig aber von dem negativen Ion der Lösungen und der Natur des Elektrodenmetalles.

Ferner ist zu beachten, dass falls die benutzten Lösungen sehr verdünnt sind, das Verhältnis der osmotischen Drucke $\left(\frac{p_k}{p_v}\right)$ durch dasjenige der Konzentrationen (Anzahl Mole pro Liter) ersetzt werden kann.

Ist z. B. die verdünntere der beiden Lösungen $^1/_{1000}$-norm, die konzentriertere $^1/_{100}$-norm., so können wir das Verhältnis $\frac{p_k}{p_v}$ ersetzen durch $\frac{^1/_{100}}{^1/_{1000}} = 10$, also $\log . \frac{p_k}{p_v} = \log 10 = 1$.

Sind die Lösungen nicht dermassen verdünnt, dass man den gelösten Stoff als vollständig dissociiert betrachten kann, so lässt sich durch Messung des Dissociationsgrades bestimmen, wieviel Metallionen pro Liter vorhanden sind.

So wurde z. B. von Nernst die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette, welche nach dem Schema:

Silber—$^1/_{100}$-norm. $AgNO_3$-Lösung—$^1/_{1000}$-norm. $AgNO_3$-Lösung—Silber

aufgebaut war, bei 18° ($T = 291$), ($n = 1$) gefunden: 0·055 Volt, während die Berechnung nach Gleichung (2) ergiebt:

$$E_1 = 0{\cdot}0002 \times 291 \times \log 8{\cdot}71 = 0{\cdot}0547 \text{ Volt},$$

wenn man beachtet, dass die Messung der Leitfähigkeit der betreffenden Lösungen ergeben hatte, dass die Konzentration der Silberionen in den beiden Lösungen sich nicht wie 100 : 1000 (= 1 : 10), sondern wie 1 : 8·71 verhielt.

Der berechnete Wert (0·0547 Volt) und der experimentell ermittelte zeigen eine befriedigende Übereinstimmung.

In der soeben behandelten Konzentrationskette wurden die Elektroden von Metallen gebildet. Es lassen sich nun aber auch derartige Ketten konstruieren, in welchen Gase als Elektroden funktionieren. Es entstehen dann sog. Gasketten, deren Studium für die Elektrochemie von ganz hervorragender Bedeutung gewesen ist. An dieser Stelle wollen wir dieselben nun in soweit näher betrachten, als deren Kenntnis auch für physiologische Probleme bereits von Wichtigkeit geworden ist.

Denken wir uns eine Wasserstoffelektrode (wie man eine derartige Elektrode für praktische Zwecke herstellt, werden wir sogleich auseinandersetzen), welche in einem Elektrolyten, welcher Wasserstoffionen

enthält, eingetaucht ist, und eine zweite vollkommen gleiche Elektrode, welche sich in einem Elektrolyten befindet, in welchem Wasserstoffionen in einer anderen Konzentration als in der ersten Lösung vorkommen. Werden nun beide Lösungen mittels eines gleichschenkligen, mit Elektrolyten gefüllten Hebers in Verbindung gesetzt, so haben wir eine Konzentrationskette, welche der früher beschriebenen Silbernitratkette vollständig analog ist. Wählen wir als Elektrolyte, in welchen sich die Wasserstoffelektroden befinden, zwei verschieden konzentrierte Säurelösungen (das sind also Lösungen, deren Wasserstoffionenkonzentration eine verschiedene ist), und schliessen wir den Stromkreis, so wird der gasförmige Wasserstoff der Elektrode, welche sich in der verdünnten Lösung befindet, vermöge seiner Lösungstension in Lösung treten, da sich der osmotische Druck der Wasserstoffionen in dieser Lösung der elektrolytischen Lösungstension der Elektrode weniger widersetzt als der osmotische Druck der Wasserstoffionen in der konzentrierten Lösung. In letzterer wird eine entsprechende Menge Wasserstoffionen aus der Lösung an die Elektrode herantreten und dort entladen werden, d. h. in den elektrischen neutralen (gasförmigen) Zustand übergehen.

Die verdünntere Lösung wird also bestrebt sein, sich in Bezug auf Wasserstoffionen zu konzentrieren, während in der konzentrierteren Lösung der umgekehrte Vorgang stattfinden wird. Sobald beide Lösungen die nämliche Wasserstoffionenkonzentration erreicht haben werden, wird die Kette stromlos sein.

Was nun die praktische Anordnung einer derartigen Kette angeht, so lassen sich Wasserstoffelektroden darstellen, indem man zwei platinierte (vgl. S. 143) Platinbleche mit Wasserstoff beladet[1]). Bekanntlich hat besonders das Platinschwarz, mit welchem die Platten überzogen werden, die Eigenschaft, den Wasserstoff in grosser Menge festzuhalten, zu adsorbieren. Eine derartige Elektrode verhält sich nun elektromotorisch, als ob man einer Platte aus Wasserstoff gegenüberstände.

Fig. 49 stellt eine Wasserstoffkette dar.

$A_1B_1D_1C_1$ und $A_2B_2D_2C_2$ sind Glasgefässe, welche mittels des Glasröhrchens H von geringem Lumen miteinander verbunden werden können. E_1 und E_2 sind platinierte Platinbleche, welche mit den in das Glas eingeschmolzenen Zuleitungsdrähten P_1 und P_2 in Verbindung stehen.

Man füllt $A_1B_1D_1C_1$ und $A_2B_2D_2C_2$ mit den betreffenden, verschieden konzentrierten Säurelösungen und leitet bei A_1 und A_2 reinen Wasserstoff ein. Nachdem die Elektroden sich mit dem Gase beladen

[1]) Vgl. Böttger, Zeitschr. f. physik. Chem. **24**, 253 (1897).

haben, füllt man H ebenfalls mit einer der Lösungen und stellt die Verbindung zwischen C_1 und C_2 her. A_1 und A_2 werden geschlossen.

Auf die genauere Berechnung der elektromotorischen Kraft einer derartigen Kette können wir hier nicht näher eingehen. Dieselbe lässt sich unter Zugrundelegung der von Nernst und Planck gegebenen Formeln durchführen und zeigt, wie u. a. Smale[1]) nachgewiesen hat, eine gute Übereinstimmung mit dem Versuch.

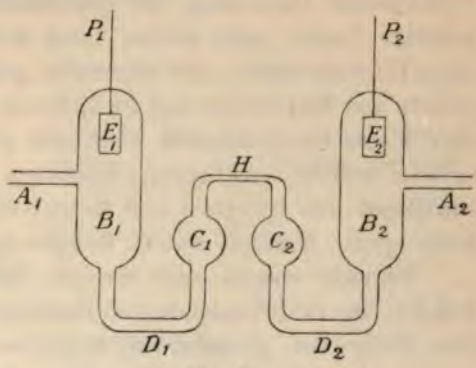


Fig. 49.

Auf physiologischem Gebiete haben derartige Ketten Anwendung gefunden (Bugarszky und Liebermann[2]) zur Beantwortung der Frage, welcher wir schon auf anderem Wege näher getreten sind (vgl. S. 19 und 185), inwiefern Salzsäure und Chlornatrium von Eiweissstoffen gebunden werden.

Die Rechnung ergiebt, dass die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette, welche nach dem Schema:

Wasserstoff—*HCl*-Lösung—*HCl*-Lösung—Wasserstoff
verdünnt konzentriert

zusammengesetzt ist, eine Funktion ist von dem Verhältnis des osmotischen Druckes der Wasserstoffionen in den beiden Lösungen. Ist nun die elektromotorische Kraft einer derartigen Kette gemessen worden, und setzt man einer der beiden Salzsäurelösungen einen Eiweissstoff zu, so werden, falls eine Bindung mit der Salzsäure eintritt, Wasserstoffionen aus der Lösung verschwinden, und dementsprechend wird sich die elektromotorische Kraft der Kette ändern. Findet eine derartige Bindung nicht statt, so wird der Zusatz des Eiweissstoffes keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft der Kette ausüben.

Bugarszky und Liebermann fanden nun so, in völliger Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden ermittelten Ergebnissen, dass die Salzsäure thatsächlich von Eiweissstoffen gebunden wird. Ähnliche Versuche, auf welche wir hier nicht weiter eingehen können, zeigten, dass Albumin und Albumose in wässeriger Lösung Natriumhydroxyd

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 577 (1894).
[2]) Pflügers Archiv **72**, 51 (1898).

binden, dass aber eine Bindung von Chlornatrium durch Albumin nicht stattfindet [1]).

Meine Herren!

Keineswegs war es mein Zweck, Ihnen in diesen Vorträgen eine erschöpfende Darstellung der physikalischen Chemie zu geben. Viele wichtige Punkte, auch solche, deren Kenntnis schon jetzt für den Biologen Interesse bietet, sind unerwähnt geblieben. So z. B. das Teilungsgesetz von Berthelot und Jungfleisch, welches uns belehrt, in welcher Weise ein bestimmter Stoff sich zwischen verschiedenen Lösungsmitteln verteilt, ein Gesetz, welches u. a. in den interessanten Untersuchungen von Overton und Meyer über die Narkose [2]) eine wichtige Rolle spielt. Manches andere Beispiel könnte diesem angereiht werden.

Vielmehr war es mein Streben, Ihnen klarzulegen, welche reichen Früchte die medizinischen und biologischen Wissenschaften bereits auf dem Felde der physikalisch-chemischen Lehren geerntet haben, und welche wichtigen Dienste diese Disziplin in der Zukunft zu leisten berufen ist. Sollten Sie sich aber mit Jacques Loeb dazu bekennen, dass „in order to accomplish our task we must make adequate use of comparative physiology as well as physical chemistry. Pathology in particular will be benefited by such a departure", so wäre der Zweck dieser Vorträge nicht verfehlt.

---

[1]) Vgl. auch Höber, Pflügers Archiv 81, 522 (1900).

[2]) Overton, Studien über die Narkose, zugleich ein Beitrag zur allgemeinen Pharmakologie, Jena 1901.

Namen-Register.

A.

Abegg 10. 121. 161.
Aimé 52.
Albarran 195.
Andreae 70.
Ardin-Delteil 194.
Arsonval (d') 225.
Arrhenius 19. 35. 40. 41. 90. 116. 132. 135. 139. 140. 141. 143. 149. 165. 167.
Austin 210.
Avogadro 100 101. 104. 105. 110.

B.

Bailey 188.
Balthazard 122. 194. 195.
Bancroft 78.
Barus 145.
Battelli 121.
Beaunis 111.
Beck 91. 93.
Beckmann 119. 122. 123. 124. 126. 127. 128. 129. 167. 185. 194. 197.
Behrend 177.
Behring 19. 174.
Beyerinck 39.
Bensch 177.
Bernard (Claude) 46.
Bernard 195.
Berthelot 51. 104. 240.
Berzelius 15. 177.
Biltz 119. 127.
Binnendijk 184.
Blagden 119. 123.
Blarez 177.
Bodenstein 23. 54.
Bodländer 84.
Böttger 238.
Bogoslowsky 175.
Bordas 167. 194.
Bottazzi 192.
Bousquet 195.
Boyle 54. 99. 102. 134. 135.
Brasch 184.
Brand 192. 194.
Bredig 15. 28. 29. 30. 31. 33. 41. 98. 157. 165. 166. 173.
Bruner 69.
Bruns 173.
Brunton 46.
Buchböck 184.
Bugarszky 21. 22. 112. 185. 187. 192. 194. 202. 205. 239.
Bunge 62.
Bunsen 63. 64. 66. 67.

C.

Calvert 137.
Chamberland 96.
Clark (J. F.) 209. 211.
Clark (Latimer) 217. 218. 219.
Clark Fisher 216.
Claude 122. 194. 195.
Clausen 42.
Clausius 136. 139.
Coggeshall 229.
Cohen 10. 14. 17. 23. 71. 80. 81. 85. 198.
Cohnheim 19. 20. 21. 22. 116. 185.
Coppet (de) 122.
Coupin 32. 207.
Cramer 32.
Croft-Hill 24.

D.

Dalton 55. 60. 63.
Dampier Whetham 138.
Daniell 212. 228. 231. 232. 235.
Debray 55.
Déherain 32.
Demoussy 32.
Denigès 177.
Devaux 207.
Deventer (van) 73.
Deville Sainte Claire) 52.
Dohrmann 167.
Dolezalek 220.
Donders 59.
Dorn 38.
Dreser 174. 175. 190. 192. 194. 196.
Drucker 69.
Duclaux 24. 34. 40.
Duhourcau 183.

E.

Eckardt 116. 210.
Eijk (van) 81.
Eijkman (C.) 107. 118. 196.
Eijkman (J. F.) 89. 126.
Elbs 220.
Emmerling 24.
Errera 98.
Etard 71.
Euler 90.
Ewald 91. 94.

F.

Faraday 136. 149. 213. 214. 215.
Fick 112.
Fischer 207.
Flusin 97.
Fock 167.
Frank 41.
Frenkel 183.
Freytag (de) 173.
Fueth 192. 193. 194. 199. 200.
Funk 71.

G.

Gäthgens 175.
Gautier 31.
Gay-Lussac 99. 100. 134. 135.
Génin 167. 194.
Geppert 169.
Gerschun 176.
Gibbs 78.
Goldenberg 182.
Goldschmidt 73.
Gordon 67.
Gottlieb 94.
Graham 112. 116. 117.
Grijns 107. 192. 196. 198.
Guéguen 206. 209.
Guldberg 1. 2. 27. 53. 155. 158. 178.

H.

Hagen 87. 90.
Hallopeau 184.
Hamburger 104. 106. 107. 116. 190. 191. 192. 193. 194. 196. 201.
Haro 91. 94.
Heald 206. 207.
Hedin 107. 116. 192. 196. 197. 198.
Heidenhain 65. 192.
Heider 47. 168.
Heydweiller 164.
Henle 47. 168.
Henry 58. 61. 63. 64. 177.
Hermann 46.
Hertwig (Oscar) 43. 44. 45.
Herz 161.
Herzfeld 18.
Heymans 190.
Hirsch 91. 93.
His jr. (W.) 176. 177. 179. 180. 181. 182. 183.
Höber 112. 116. 190. 192. 240.
Hoff (van't) 23. 35. 40. 41. 49. 51. 78. 80. 84. 85. 98. 99. 100. 101. 104. 105. 110. 125. 132. 134. 135. 139. 140. 141. 152.
Hoffmann 19.
Holborn 142. 143. 145. 148. 149. 151. 164. 167.
Holleman 89.
Hüfner 59. 60. 61. 62.
Hürthle 91. 94.
Hulett 225.
Humboldt (A. von) 45.
Hunkle 206.

J.

Ikeda 28. 173.
Illyés 195.
Jacobson 34.
Jacoby 94.
Jäger (W.) 217. 218. 219.
Jagielsky 96.
Jahn 216.
Jones 137.
Jordis 167. 194.
Juckuff 47. 184.
Jungfleisch 240.
Just 67.

K.

Kahle 218.
Kahlenberg 188. 189. 190. 206. 207. 210.
Kanitz 90.
Kastle 189.
Kiesow 190.
Koch 168.
Koelichen 166.
Köppe 106. 107. 108. 183. 192. 193. 194. 196.
Kössler 116. 192.
Kövesi 195.
Kohlrausch (F.) 142. 143. 144. 145. 148. 149. 151. 164. 167. 180. 181. 203. 204. 213.
Kohnstamm 71.
Kopp 70.
Korányi 192. 194. 195. 196.
Kostkewicz 184.
Krönig 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 190. 192. 193. 194. 199. 200. 209.
Kronecker 46.
Krüger 200.
Kühne 24.

Kümmel 192. 195.
Kunde 46.
Kurlbaum 143.

L.

Laan (van der) 167.
Landois 62.
Landolt 72. 73.
Landsberger 129.
Le Chatelier 55. 57.
Lehnert 183.
Lemoine 54.
Levi 22.
Lewy 91. 94.
Liebermann 21. 22. 112. 185. 187. 239.
Limbeck (von) 190.
Lindemann 195.
Linebarger 117.
Lippmann 223
Lodge 138.
Loeb (Jacques) 106. 206. 207. 208. 240.
Löb (W.) 104.
Loiseau 104.
Lorenz 229. 230.
Lottermoser 117.
Luchsinger 46.
Ludwig 15.
Lummer 143.
Lumsden 129.

M.

Mac-Coy 129.
Magnus 94.
Maillard 209. 210.
Marignac 112.
Massart 110. 111. 190
Masson 138.
Mehl 210.
Meyer (Hans) 240.
Meyer (Lothar) 65.
Menschutkin 23.
Mitscherlich 177.
Möller 70.
Moore 31.
Moritz 195.
Müller (P. Th.) 167. 184.
Müller von Berneck 15. 28. 30. 31. 41. 173.
Mylius 71.

N.

Naccari 97.
Nägeli 31. 207.
Nernst 112. 114. 115. 121. 138. 159. 212. 231. 232. 233. 234. 237. 239.
Neumann 234.
Nicolaier 177.
Nocht 47.
Nollet 95. 96.
Noyes 69. 72. 189.

O.

Offer 122.
Ohm 213.
Oker-Blom 196. 198. 229.
Opitz 91. 94.
Oppenheimer 24.
Osaka 166.
Ostwald 2. 8. 15. 17. 18. 19. 64. 65. 66. 77. 88. 89. 91. 92. 94. 136. 137. 149. 157. 161. 165. 189. 212. 223. 229. 232. 158.
O'Sullivan 24. 25. 26.
Overton 116. 198. 240.

P.

Palmaer 19.
Pane 47. 168.
Pasteur 96.
Paul 10. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 179. 180. 181. 182. 183. 190. 209. 210.
Péan de St. Gilles 51.
Petri 169.
Pfaundler 122.
Pfeffer 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 117. 139.
Pfeiffer 182. 183
Pictet 38.
Plaats (van der) 167.
Planck 237. 239.
Poggendorff 216. 223. 230.
Poggiale 70.
Poiseuille 87. 90. 91.
Ponsot 97.
Posner 182.
Pravaz 108.
Prout 177.
Purinton 31.

R.

Raoult 121. 122. 125.
Rayman 14.
Reformatsky 22.
Reicher 80.
Reichert 167.
Reinders 28.
Reyher 90.
Reynolds Green 24.
Richards 189. 229.
Richet 46. 207.
Richter 195.
Rischbiet 104.
Ritthausen 104.
Roberts-Austen 116. 117.

Rodwell 81.
Römer 173.
Roloff 122.
Roosen 177.
Roozeboom (Bakhuis) 78.
Roser 96.
Róth 183. 192. 195.
Rouget 175.
Rüdel 178. 182. 183.
Ruhmkorff 145.
Ruppel 19.
Rysselberghe (van) 102. 196.

S.

Sachs 62.
Saint Hilaire 46.
Samojloff 176.
Sarwey 168.
Schaefer 194.
Scheffer 113.
Scheibler 104.
Scherenziss 200.
Scherk 183.
Scheurlen 173. 175.
Schönbein 28. 29.
Schöndorff 196.
Schrader 121.
Schulz 67. 195.
Schwarz 81.
Schwendener 31.
Senator 195.
Setschenow 67.
Shields 13. 166. 202.
Smale 177. 178. 239.
Smith 14.
Smits 129.
Sommer 183.
Soxhlet 38.
Spiro 173. 175.
Spohr 10. 19.
Sprengel 89.
Spring 116.
Stefanini 121.
Stempel (van der) 32.
Stevens 206.
Stewart 196.
Stokes 87.
Stokvis 46. 47. 176. 181. 182. 184.
Strauss 183.
Strouhal 145.
Sülc 14.

T.

Tammann 24. 25. 27. 28. 40. 41.
Tangl 192. 202. 205.
Thörner 167.
Thomson 225.
Timofejew 67.
Tollens 104.
Tolloczko 69.
Tompson 24. 25. 26.
Trabut 209.
Traube (Moritz) 96.
True 206. 207. 211.

V.

Varigny (de) 31.
Veit 194. 199. 200.
Vierordt 96.
Völlmer 38.
Voigtländer 116.
Volta 212. 231.
Vries (Hugo de) 102. 104. 106.

W.

Waage 1. 2. 27. 53. 155. 158. 178.
Wachsmuth 218.
Wagner 90.
Walden 97. 149.
Walker 129. 166.
Warder 36.
Weston 213. 217. 218. 219. 227.
Wheatstone 142. 143. 144. 147. 148.
Whitney 69.
Wiardi Beckman 173.
Wiedemann (G.) 216. 225. 227.
Wijs 13. 165.
Wilhelmy 14.
Will 166.
Willerding 104.
Willsmore 229.
Windisch 24.
Winkler (L.) 67.
Winter 167. 192.
Witt 73.
Wladimiroff 111.
Wunderlich 96.

Z.

Zabelin 178.

Sach-Register.

A.

Abfallwässer 167.
Absorptionskoëffizient 63.
Absterben (der Pflanzen) 42.
Additive (Eigenschaften) 159.
Adsorption 238.
Äquivalent (elektrochemisches) 214.
— (Leitfähigkeit) 142. 146.
Äquivalentgewicht 214.
Affinität 163.
Affinitätskonstante 156. 163.
Akkumulator 219.
Aktive (Masse) 1. 25.
— (Masse im Akkumulator) 221.
— (Molekeln) 140.
Allotropie 80.
Ampère 213.
Ampèremeter 223.
Ampère-Stunden 222.
Analyse (osmotische) 183. 201.
Anion 136.
Anode 136.
Anwendungen 167.
Arbeit (elektrische) 215.
Arzneimittel 45.
Aschengehalt 191. 205.
Association 125.
Atmung 58.
Atmungsgifte 33.
Auge (Empfindlichkeit) 111.
Ausdämpfen 10. 153.
Aussalzen 32.

B.

Bacillus anthracis 168.
Bacillus megatherium 110.
Bakterien 110. 111.
Barometerstand 130.
Beschleunigung (von Reaktionen) 15.
Bewegliches (Gleichgewicht) 85.
Bimolekulare (Reaktion) 4.
Binäre (Elektrolyte) 140.
Blut (fötales) 199.
— (Gefrierpunkt) 192. 194.
— (mütterliches) 200.
— (Viskosität) 87. 91.
Blutgifte 33
Blutkörperchen 104. 107.
— (Permeabilität) 196.
Brennen (des Kalks) 55.
Brücke (von Wheatstone) 142.

C.

Carotis 91.
Coulomb 213.
Cucurbita Pepo 206.

D.

Depressimeter 126.
Desinfektion 47. 168.
Destillation (des Quecksilbers) 225.
— (des Wassers) 153.
Dezinormalelektrode 229.
Diagnose 196.
Dialyse 118.
Differentialgleichung 3. 5.
Diffusion 22. 95. 111. 209.
— (Einfluss der Temperatur) 117.
Diffusionskoëffizient 112.
Dilatometer 81.
Dissociation 52. 135.
— (elektrolytische) 13. 124. 134. 161.
— (hydrolytische) 13. 164.
— (des Jodwasserstoffs) 53. 155.
— (des kohlensauren Kalks) 55.
Dissociationsgrad 140. 150.
Dissociationskonstante 53. 156.
Dissociationsprodukte 55.
Dissociationsspannung 57.
Dissociierende (Kraft) 137.
Diurese 182.
Doppelsalze 160.
Doppelschicht (elektrische) 233.
Dosierung 47.
Dosiologie 184.
Druck (osmotischer) 95. 127. 133.

E.

Ebullioskopie 127.
Effekt 216.
Eier (Entwickelung) 43.

Rodwell 81.
Römer 173.
Roloff 122.
Roosen 177.
Roozeboom (Bakhuis [illegible]
Roser 96.
Róth 183. 192. 195.
Rouget 175.
Rüdel 178. 182. 183.
Ruhmkorff 145.
Ruppel 19.
Rysselberghe (van 10[illegible]

S.

Sachs 62.
Saint Hilaire 46.
Samojloff 176.
Sarwey 168.
Schaefer 194.
Scheffer 113.
Scheibler 104.
Scherenziss 200.
Scherk 183.
Scheurlen 173. 1[illegible]
Schönbein 28. 2[illegible]
Schöndorff 196.
Schrader 121.
Schulz 67. 195
Schwarz 81.
Schwendener 3[illegible]
Senator 195.
Setschenow 67.
Shields 13. 16[illegible]
Smale 177. 17[illegible]
Smith 14.
Smits 129.
Sommer 183.
Soxhlet 38.
Spiro 173. 17[illegible]
Spohr 10. 19.
Sprengel 89.
Spring 116.
Stefanini 12[illegible]
Stempel (van
Stevens 206.
Stewart 196
Stokes 87.
Stokvis 46. [illegible]
Strauss 183
Stroubal 1[illegible]
Sůlc 14.

[illegible] in)
[illegible] 22.
[illegible] 207.
[illegible] 194.
[illegible] (molekulare)

[illegible] 187.
[illegible] 3. 35.
[illegible] 1. 2. 155.
[illegible] 213.
[illegible] 100. 101.
[illegible] -van't Hoff) 100.
[illegible]
[illegible] 54. 99. 134.
[illegible] -Gay-Lussac) 135.
[illegible] -van't Hoff) 99. 134.
[illegible] 55. 60. 63.
[illegible] 214. 215.
[illegible] -Lussac) 99. 134.
[illegible] -Lussac-van't Hoff) 100.
[illegible]
[illegible] 58. 61. 63.
[illegible] und Waage 1. 2. 155.
[illegible] 31. 45. 174. 205.
[illegible] 1. 48. 58. 69.
[illegible] der Temperatur) 52 84.
[illegible] 55.
[illegible] 53.
[illegible] des beweglichen) 85.
[illegible] 50.
[illegible] 49.
[illegible] 2.
[illegible] (bei Reaktionen) 26.
[illegible] (der Leitfähigkeit) 150

H.

Hämatokrit 107.
Hämodynamik 87.
Harn (Gefrierpunkt) 192.
Harnsäure 176
Harnstofftherapie 183.
Hemmung (psychische) 190.
Heterogenes (Gleichgewicht) 55.
Homöopathie 32.
Homogene (Systeme) 52.
Hydrodiffusion 111.
Hydrolyse 13. 25. 164. 202.
Hydrolytische (Dissociation) 13. 25. 164. 202.
Hygiene (Anwendungen) 167.
Hyperisotonie 107.
Hypisotonie 107.

J.

Impfung 77. 84.
Inaktive (Molekeln) 40.
Indifferente (Gase) 23. 54.
— (Medien) 23.
Indigoenzyme 39.
Indigofera leptostachya 39.
Induktorium 145.
Innere (Reibung) 87
Integralrechnung 3.
Integration 3.

Inversion 14. 25. 38. 162.
Inversionsgeschwindigkeit 15. 18. 163.
Inversionskonstante 16.
Ionen 136.
Ionenbewegung 136.
Jodwasserstoff (Dissociation) 52.
Joule 216.
Isomorphie 76. 84.
Isosmotisch 102.
Isotonisch 102.

K.

Kalk (Brennen) 55.
Kalorie 216.
Kapazität 222.
Kapillarelektrometer 223.
Katalysator 15.
Katalyse 14. 15. 24. 38. 216.
Kathode 136.
Kation 136.
Keime 76.
Körperflüssigkeiten 190.
Kohlenoxydhämoglobin 62.
Kohlensaurer (Kalk) 55. 59. 62. 85.
Kolloidale (Lösungen) 28. 29.
Kolloidales (Platin) 29.
Kolloide 117.
Kompensationsmethode 216.
Komplexe (Salze) 160.
Konzentration 1.
— (osmotische) 202.
Konzentrationskette 236.
Kraft (dissociierende) 137.
Kryohydrate 121.
Kryoskopie 119.
Krystallisation 77.
Krystalloide 117.
Kurzschluss 222.

L.

Ladung (des Akkumulators 221.
— (elektrische) 136.
Lähmung (von Katalysatoren) 33.
Latente (Schmelzwärme) 125.
— (Verdampfungswärme) 132.
Leitfähigkeit (äquivalente 142. 146.
— (Einheit der) 146.
— Grenzwert der 150.
— molekulare 147.
Lichtbogen (elektrischer) 30.
Litholytica 182.
Lithotryptica 182.
Löslichkeit 62. 69.
— (von festen Stoffen) 69. 84. 86.
— (von Gasen) 58. 63. 64.
Löslichkeitsbestimmung 65. 70.
Löslichkeitserniedrigung 159.
Löslichkeitskurven 75.
Löslichkeitsprodukt 158.
Lösungen (feste 84. 116.
— (gesättigte) 75.
— (isotonische) 107.
— (kolloidale) 28.
— (übersättigte) 76.
— (ungesättigte) 76.
Lösungsdruck 232.
Lösungstension 232.
— (elektrolytische) 232.
Lösungswärme 86.
Lupinus albus 206.

M.

Masse (aktive) 1. 25.
— aktive, der Akkumulatoren) 221.
Massenwirkungsgesetz 1. 2. 155.
Masssystem (elektrisches) 213.
Maximaldose 184.
Maximalspannung 232.
Maximum (der Temperatur) 29.
Medium (Einfluss desselben) 22.
Membranen (semipermeabele) 95.
Membranogene 97.
Metalle (elektrische Zerstäubung) 29.
Metastabil 76.
Meterkilogramme 216.
Milch (Gefrierpunkt) 194.
Mineralwässer 183.
Mischkrystalle 84.
Modifikation 80.
Mol 2.
Molekeln (aktive) 140.
— (inaktive) 140.
Molekulare (Gefrierpunktserniedrigung) 123. 125.
— (Siedepunktserhöhung) 131.
Molekulares (Leitvermögen) 147.
Molekulargewicht 119. 124. 132.
Monomolekulare (Reaktion) 2.
Musculus gastrocnemius 207.
Myriotonie 98.

N.

Nahrungsmittel (Zersetzung) 35.
Narkose 240.
Neutralsalze 19.
Niederschlagsmembranen 96.
Nierensekretion 94.
Nierensteine 182.
Normalelektrode 229.
Normalelement (von Clark) 217.
— (von Weston) 213. 217.
Nutzeffekt 222.

O.

Oberflächenspannung 223.
Ohm 213.

Oligodynamie 31.
Optimum der Temperatur) 39.
Osmometer 98. 102. 139.
Osmotische Analyse 183.
— Konzentration 202.
Osmotischer (Druck 95 127. 133. 190. 199. 201.
Oxydation schnelle) 38.
Oxyhämoglobin 59.

P.

Paralysatoren 33.
Paralyse 33.
Penicillium glaucum 210.
Permeabilität (der Blutkörperchen) 196.
Pferdekraft 216.
Pflanzen (Entwickelungsgeschwindigkeit der) 42.
Phänomen Lippmannsches) 223.
Phajus grandiflorus 39.
Pharmakologische (Anwendungen) 174.
Phase 78.
Phasenregel 78.
Phenol (Desinfektion 173.
Phosphorstreichhölzer 38.
Physiologische Anwendungen 185. 201.
— (Flüssigkeiten) 126.
— Salzlösung) 67. 106.
Pipette (nach Landolt) 73.
Pisum sativum 206.
Plasmolyse 102.
Platin (kolloidales) 29. 30. 31. 33. 41.
Platinflüssigkeit (nach Bredig) 29. 30. 31. 33. 41.
Platinieren 143. 238.
Polaristrobometer 17.
Polygonum tinctorium 39.
Polymorphie 80.
Posologie 184.
Potentialdifferenz 213. 229.
Potentiometer 216.
Protoplasma 103.
Pseudolösungen 29.
Psychische (Hemmung) 190.
Pumpe (Saug- und Press-) 17.
Pyknometer 89.

Q.

Quecksilber (Reinigung) 225.
Quellwasser 167.

R.

Raffinose 104.
Rana esculenta 43.
Rana fusca 43.
Reaktion (bimolekulare) 4.
— (endothermische) 65
— exothermische) 85.
Reaktion (monomolekulare 2.
— umkehrbare 49
Reaktionsgeschwindigkeit 1. 35. 38.
— Einfluss der Temperatur 6. 35.
Reaktionskonstante 3.
Reaktionsprodukte 4. 25.
Reibung innere 87.
Reichsanstalt Physikalisch - Technische) 218.
Resorption 115.
Reversible Elemente) 231.
— (Reaktion 49.
Rheostat 145.
Riechstoffe 115.
Rührapparate 73. 75.

S.

Saccharomyces sphaericus 39.
Sättigungsgeschwindigkeit 69.
Salze komplexe 161.
— Wirkung neutraler 19.
Salzlösung (physiologische) 67.
Sauerstoff (im Blute) 58.
Schilddrüse 31.
Schmelzpunkt 125.
Schmelzwärme 125.
Schweigen (des Telephons) 145.
Schweiss (Gefrierpunkt) 194.
Semipermeabele Wand) 95.
Serumtherapie 15.
Siedepunkt 127.
Siedepunktserhöhung (molekulare 127.
Sole 29. 33.
Spannung (siehe Potentialdifferenz).
Speichel (Gefrierpunkt) 194.
Spezifisches (Gewicht) 89.
— (Volum) 81.
Spiegelgalvanometer 225.
Spirillum undula 110.
Spritze (von Pravaz) 108.
Staphylococcus pyogenes aureus 168.
Stickstoff (im Blute) 58.
Störungen (von Reaktionen) 22.
Stoffwechsel 195.
Stromstärke 213. 215.
Sublimationsspannung 56.
Sublimatpastillen 171.

T.

Tauchelektrode 144.
Teilungssatz 240.
Telephon 143.
Temperatur (Einfluss auf die Desinfektion) 47.
— (Einfluss auf die Diffusion) 117.
— (Einfluss auf das Gleichgewicht) 52. 84.
— (Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit) 6. 35.

Temperatur (konstante) 6.
Temperaturmaximum 38.
Temperaturoptimum 38.
Ternaire (Elektrolyte) 140.
Theoretische (Lösungswärme) 86.
Thermostat 6. 34.
Thränenflüssigkeit 111.
Tierische (Flüssigkeiten) 190.
Tonminimum 143.
Toxine 15.
Tradescantia discolor 102. 104.
Transpiration (der Flüssigkeiten) 87.

U.

Überkühlung 120.
Übersättigung 76.
Umkehrbare (Elemente) 231.
— (Reaktion) 49.
Umwandlungspunkt 78.
Umwandlungstemperatur 78.
Ungesättigte (Lösung) 76.
Unlösliche (Stoffe) 70.
Urate 176.
Ureumtherapie 183.

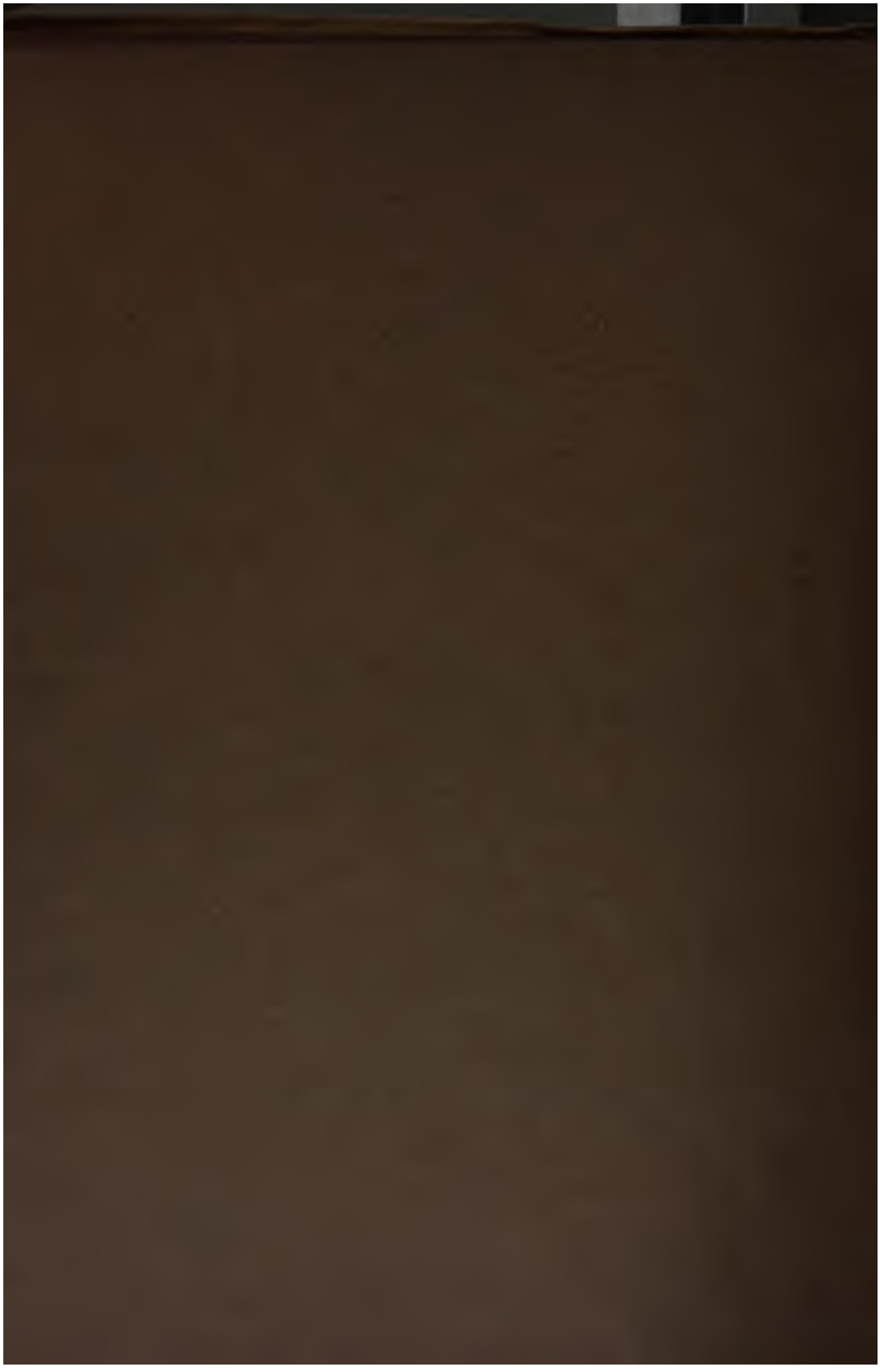
V.

Verdampfungswärme (latente) 132.
Verdünnungsgesetz 157.
Vergiftungserscheinungen 33.
Verschiebung (des Gleichgewichts) 49. 85.
Verseifung 4. 162.
Verseifungsgeschwindigkeit 10. 13. 18.
Verteilungsgesetz 240.
Verwesung 35.
Verzögerung (von Reaktionen) 15. 26.
Viskosimeter 85. 92. 93.
Viskosität 87. 88.
Viskositätskoëffizient 88.
Volt 213.
Voltameter 215.
Volt-Ampère 216.
Volt-Coulomb 216.
Volum (spezifisches) 81.
Vorgeschichte 32.

W.

Wärmeabsorption 85.
Wand (semipermeabele) 95.
Wasser (Dissociation) 13. 164.
— (reines) 153. 164.
Wasseraufnahme (des Muskels) 207.
Wassermantel 17.
Watt 216.
Watt-Stunden 222.
Westonelement 213.
Widerstand 142. 213.
Widerstandsgefäss 143.
Widerstandskapazität 147.
Widerstandssatz 145.

Z.

Zähigkeit (der Flüssigkeiten) 87.
Zea Mais 206.
Zellsaft 103.
Zellwand 103.
Zersetzung (von Nahrungsmitteln) 35.
Zerstäubung (elektrische) 29.
Zinnpest 84.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.